Ueber die Einwirkung von Antimonpentachlorid- und Zinntetrachloridätheraten auf Aethylenoxyde

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg/Lahn

vorgelegt von

Georg Willfang
aus Königsberg (Pr)

MARBURG 1937

Als Dissertation angenommen am 14. 4. 1937
Berichterstatter: Professor Dr. Meerwein
Mitberichterstatter: Professor Dr. Thiel
Tag der mündlichen Prüfung: 7. 7. 1937

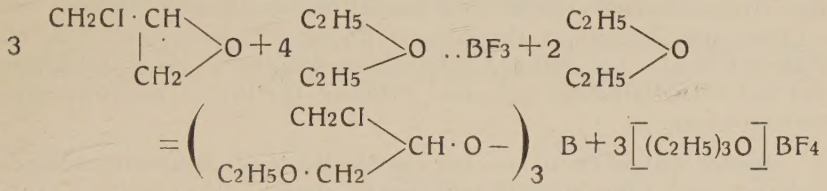
Dekanat: Professor Dr. phil. Dr.-Ing. Wachtsmuth

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Buch- und Verlagsdruckerei H. KLUTKE, Stallupönen.

Theoretischer Teil.

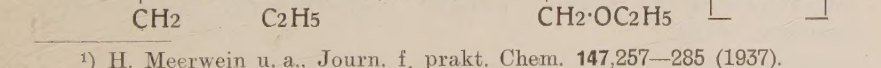
Vor einiger Zeit haben H. Meerwein und Mitarbeiter[1]) gefunden, daß man zu den lange vergeblich gesuchten Trialkyloxoniumsalzen der Formel $[(C_n H_{2n-1})_3 O] X$ gelangt, wenn man auf ätherische Lösungen von Aethylenoxyden, insbesondere von Epichlorhydrin, Borfluoridätherate einwirken läßt. Die Reaktion verläuft nach der summarischen Gleichung:



Da der entstehende Borsäureester des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers in Aether leicht löslich, das borfluorwasserstoffsaure Triäthyloxoniumsalz dagegen in Aether praktisch unlöslich ist, lassen sich die Reaktionsprodukte leicht voneinander trennen. Die Ausbeute an Borsäureester beträgt etwa 74 %, die an Oxoniumsalz etwa 90 % der auf Grund der obigen Gleichung zu erwartenden Menge.

In analoger Weise und in gleichen Ausbeuten verläuft die Reaktion beim Ersatz des Diäthyläthers durch Dimethyläther. Dagegen konnten mit Aethylenoxyd an Stelle des Epichlorhydrins bisher keine brauchbaren Ergebnisse erzielt werden.

Ueber den Mechanismus der Reaktion ließen sich bisher nur Vermutungen aufstellen. Es wurde angenommen, daß in erster Phase neben dem Oxoniumsalz der Difluorborsäureester des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers entsteht, der sich dann in zweiter Phase entsprechend dem bereits früher untersuchten Difluorborsäureester des β-Chloräthylalkohols zu Borfluorid und dem neutralen Borsäureester disproportioniert[2]):



[1]) H. Meerwein u. a., Journ. f. prakt. Chem. **147**,257—285 (1937).
[2]) E. Kroning, Diss. Marburg 1936.

2) $3\ CH_2Cl \cdot CH(CH_2 \cdot OC_2H_5) \cdot O \cdot BF_2 \longrightarrow \left(C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot O-\right)_3 B + 2BF_3$

Das so entstandene Borfluorid tritt dann erneut in die Reaktion ein.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, festzustellen, ob und in welchem Umfange sich das Borfluoridätherat bei dieser bemerkenswerten Reaktion durch andere Metall- oder Nichtmetallhaloide ersetzen ließ.

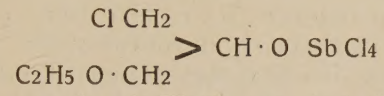
Als sehr stark polarisierend wirkende Metallhaloide sind das Antimonpentachlorid und das Zinntetrachlorid bekannt. So werden die Aether in Gegenwart dieser Chloride leicht durch Säurechloride und Säureanhydride gespalten [3]), eine Reaktion, bei der zweifellos die primäre Bildung tertiärer Oxoniumsalze anzunehmen ist.

In der Tat wirken, wie ich feststellte, Anti**monpentachlorid**ätherat und **Zinntetrachlorid**ätherat energisch auf eine aetherische Lösung von Epichlorhydrin ein. Da die Reaktion mit Antimonpentachlorid-ätheraten einfacher und durchsichtiger verläuft als die mit Zinntetrachlorid-ätheraten, möge diese zuerst besprochen werden.

Läßt man unter Rühren und Kühlung mit Aether-Kohlensäuregemisch Epichlorhydrin zu einer Aufschlämmung von Antimonpentachloridätherat in überschüssigem Aether hinzutropfen, so bemerkt man das Eintreten einer Reaktion am Auftreten einer allerdings nicht sehr erheblichen Wärmeentwicklung. Dabei geht das zunächst ziemlich dünnflüssige Reaktionsgemisch in eine fast vollkommen erstarrte, feste, farblose Masse über, so daß der Rührer stehen bleibt. Nach einiger Zeit, während der die Temperatur allmählich gesteigert wird, verflüssigt sich diese feste Masse und geht schließlich in ein zähes, gelbliches Oel über, das sich im Verlaufe von etwa 2 Stunden erneut in eine farblose, feinkristallinische Masse verwandelt. Man trennt die Kristalle von der ätherischen Lösung und wäscht mehrere Male mit Aether nach. Das so erhaltene farblose, feinkristallinische Produkt erweist sich durch Analyse und Eigenschaften als das Triäthyloxoniumsalz der Antimonchlorwasserstoffsäure von der Formel $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$, dessen nähere Beschreibung weiter unten erfolgen wird.

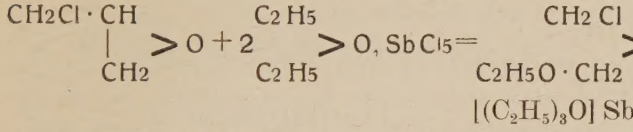
[3]) Meerwein und Maier-Hüser, Journ. f. prakt. Chem. **134**, (1932) 51—81.

Der nach dem Abdestillieren der ätherischen Lösung verbleibende Rückstand bildet eine dunkel gefärbte, kristallinische Masse, die durch Umkristallisieren aus Cyclohexan oder Aethylenbromid gereinigt werden kann. Die Substanz erweist sich durch Analyse und Eigenschaften als das Antimontetrachloralkoholat des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers von der Formel



Bei ihrer Zerlegung durch Kalilauge und Seignettesalz wird der γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther erhalten.

Die Reaktion zwischen Antimonpentachloridätherat und Epichlorhydrin verläuft daher nach der summarischen Gleichung:



Die Ausbeute an Oxoniumsalz unter Zugrundelegung dieser Gleichung beträgt 95—98 %. Die Ausbeute an reiner Tetrachlorantimonverbindung bleibt allerdings infolge ihrer geringen Kristallisationsneigung erheblich hinter der theoretisch berechneten zurück und beträgt etwa 25 % an analysenreiner Substanz vom Schmelzpunkt 92—93°.

Durch diese Versuche wird die Annahme, daß auch bei der Einwirkung von Borfluoridätherat auf Epichlorhydrin zunächst der Difluorborsäureester des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers entsteht, der sich in zweiter Phase zum neutralen Borsäureester und Borfluorid disproportioniert, sehr wahrscheinlich gemacht.

In ganz ähnlicher Weise wie mit dem Antimonpentachlorid-**diäthyl**ätherat verläuft auch die Umsetzung des Epichlorhydrins mit der Antimonpentachloridverbindung des **Dimethyl**äthers. Auch hier entsteht zunächst ein halbfestes, schmieriges, farbloses Reaktionsprodukt, das erst im Laufe der Zeit in das farblose, kristallinische Trimethyl-oxoniumsalz der Antimonhexachlorwasserstoffsäure von der Formel $[(CH_3)_3O]$ $SbCl_6$ übergeht.

Die neben dem Oxoniumsalz entstehende Tetrachlorantimonverbindung des γ-Chlorpropylenglykolmono**methyl**äthers

zeigt hier eine so geringe Kristallisationsneigung, daß auf ihre Reindarstellung verzichtet worden ist. Ihre Konstitution wird durch Zerlegung zum γ-Chlorpropylenglykolmonomethyläther bewiesen.

Während sich das Borfluoridätherat **nicht** in einfacher Weise mit Aethylenoxyd umsetzen läßt, ist es mir gelungen, die Umsetzung des Aethylenoxyds mit Antimonpentachloriddiäthylätherat ohne besondere Schwierigkeiten durchzuführen. Man erhält in einer Ausbeute von 75—80 % das gleiche Triäthyloxoniumsalz wie bei der Umsetzung des Antimonpentachlorid-diäthylätherates mit Epichlorhydrin. Die Konstitution der nebenher entstehenden Tetrachlorantimonverbindung des Glykolmonoäthyläthers wird durch Spaltung zum Glykolmonoäthyläther bewiesen. Die Reaktion verläuft also auch in diesem Falle entsprechend wie beim Epichlorhydrin nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > O + 2 \begin{matrix} C_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \end{matrix} > O, SbCl_5 = C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OSbCl_4 +$$

$$[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$$

Die Trialkyloxoniumsalze der Antimonhexachlorwasserstoffsäure bilden farblose, kristallinische Substanzen, die bei 137° (Triäthyloxoniumsalz) und bei 158° (Trimethyloxoniumsalz) unter Zersetzung schmelzen.

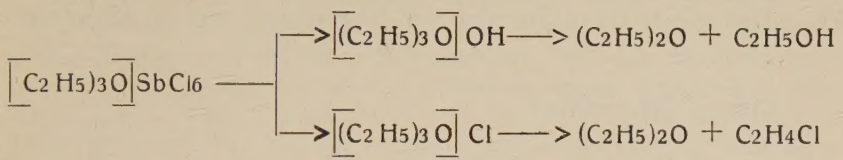
Das Triäthyloxoniumsalz löst sich leicht in Nitromethan, Nitrobenzol, Aethylenchlorid und flüssigem Schwefeldioxyd. Das Trimethyloxoniumsalz ist viel schwerer löslich und löst sich nur in Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd leicht auf.

Beim trockenen Erhitzen werden die Salze zersetzt. Ein glatter Zerfall, wie er von H. Meerwein[4]) und E. Kroning[5]) bei den Trialkyloxoniumborfluoriden beobachtet worden ist, tritt allerdings nicht ein. Es entstehen bei der thermischen Zersetzung des Triäthyloxoniumsalzes der Antimonhexachlorwasserstoffsäure Chloräthyl und aldehydische sowie acetalartig riechende Verbindungen, die gleichen Produkte, die auch bei der Hitzezersetzung des Antimonpentachloridätherates erhalten werden.

Die Trialkyloxoniumsalze der Antimonchlorwasserstoffsäure sind bei weitem nicht so feuchtigkeitsempfindlich, wie

[4]) Meerwein u. Mitarbeiter aaO.
[5]) Diss. Marburg 1936.

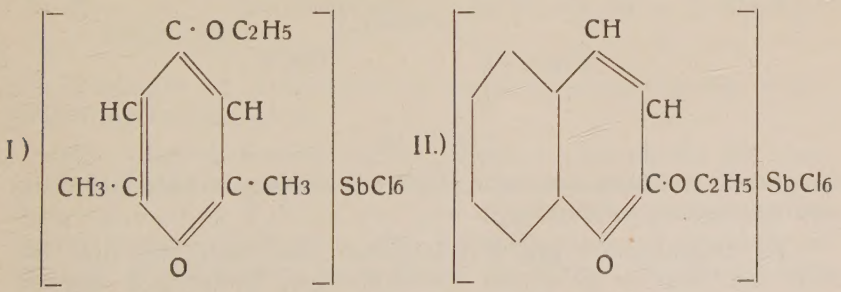
die entsprechenden borfluorwasserstoffsauren Salze. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf das Triäthyloxoniumsalz der Antimonchlorwasserstoffsäure erhielt ich neben Aether und Aethylalkohol reichliche Mengen Chloräthyl. Die Reaktion muß sich demnach in folgenden beiden Richtungen vollzogen haben:



Im übrigen zeigen die Trialkyloxoniumsalze der Antimonhexachlorwasserstoffsäure eine ähnliche Reaktionsfähigkeit wie sie H. Meerwein[6]) und E. Kroning[7]) an den Oxoniumsalzen der Borfluorwasserstoffsäure beobachtet haben.

Daß sie auf Alkohole alkylierend einwirken, geht daraus hervor, daß bei der Zersetzung des ursprünglichen aus Antimonpentachlorid-diäthylätherat und Epichlorhydrin erhaltenen Reaktionsgemisches mit alkalischer Seignettesalzlösung neben dem durch Spaltung der Tetrachlorantimonverbindung entstehenden γ-Chlorpropylenglykol**mono**äthyläther auch dessen Aethylierungsprodukt, der γ-Chlorpropylenglykol**diäthyl**äther erhalten wird.

Das Triäthyloxoniumsalz der Antimonhexachlorwasserstoffsäure läßt sich mit einer Reihe von anderen sauerstoffhaltigen „Basen" zu **neuen** tertiären Oxoniumsalzen umsetzen. So entstehen aus dem Oxoniumsalz mit **Dimethylpyron** und **Cumarin** die folgenden beiden Pyrylium- (I) und Benzopyrylium (II)-salze:



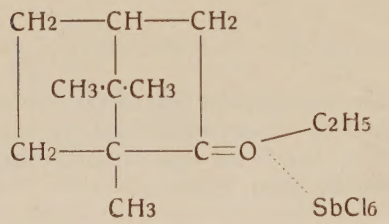
[6]) Meerwein, u. a. aaO.
[7]) Diss. Marburg 1936.

Beide Salze sind sehr beständig und schmelzen anscheinend ohne Zersetzung, I bei 166,5°, II bei 160°.

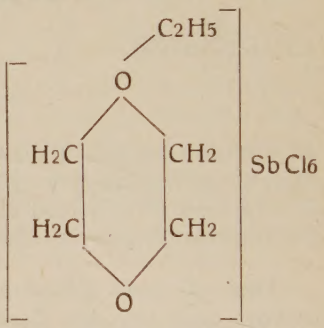
Das Dimethylpyronsalz wird durch Wasser kaum, das Cumarinsalz langsam gespalten.

Auch mit **Campher** (III) und **Dioxan** (IV) ließen sich schön kristallisierende Oxoniumsalze von folgenden Formeln erhalten:

III.)



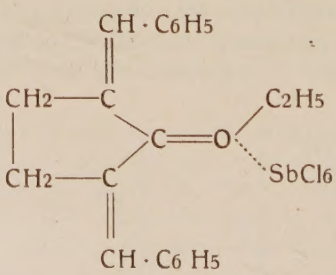
IV.)



Ihre Beständigkeit ist jedoch viel geringer als die der Pyrylium- und Benzopyrylium-Salze. Insbesondere zeigt sich das Dioxansalz gegen Erwärmung in gelöstem Zustande außerordentlich empfindlich.

Auffallenderweise scheint das **Cineol keine Neigung** zur Bildung **tertiärer** Oxoniumsalze zu besitzen.

Als Beispiel eines ungesättigten Ketons ist das tertiäre Oxoniumsalz des Dibenzalcyclopentanons von der Formel



dargestellt worden, das sich durch besonders große Kristallisationsneigung auszeichnet.

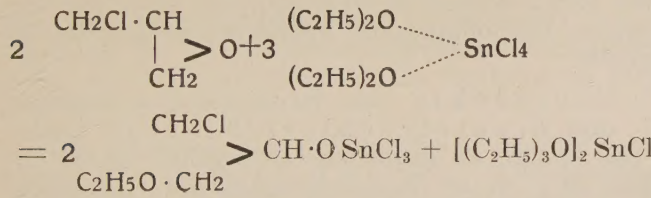
Es kristallisiert mit Kristalläther, der sich, wie dies bereits bei ähnlich gebauten Verbindungen beobachtet worden ist, nicht ohne Zersetzung entfernen läßt.

Wesentlich komplizierter als die Einwirkung von Antimonpentachloridätheraten verläuft die Einwirkung von Zinn-

tetrachloridätherat auf Epichlorhydrin und Aethylenoxyd.

Beim Eintropfenlassen von Epichlorhydrin in eine ätherische Aufschlämmung von Zinntetrachloridätherat lassen sich, ähnlich wie beim Antimonpentachloridätherat, drei Reaktionsphasen unterscheiden. Zunächst wird der ziemlich dünnflüssige Brei durch Abscheidung einer farblosen, feinkristallinen Substanz immer dickflüssiger, bis das Reaktionsgemisch fast vollständig zu einer festen Masse erstarrt ist. Nach ganz kurzer Zeit, meist bereits bei Zugabe der letzten Epichlorhydrinanteile, tritt eine Verflüssigung der kristallinischen Masse ein, und das Reaktionsgemisch trennt sich in zwei Schichten. Bald darauf geht die untere dickflüssige Schicht in eine schön kristallisierte, farblose Masse über.

Zersetzt man das Reaktionsgemisch bevor Kristallisation der öligen Schicht eingetreten ist, mit alkalischer Seignettesalzlösung, so läßt sich neben einem Gemisch von etwa 75 % γ-Chlorpropylenglykol**mono**äthyläther und etwa 25 % des entsprechenden **Di**äthers eine beträchtliche Menge **Aethylalkohol** isolieren[8]). Das Auftreten des Aethylalkohols neben den anderen Zersetzungsprodukten ist ein Zeichen für das Vorhandensein eines tertiären Oxoniumsalzes und spricht für einen ähnlichen Verlauf der Umsetzung von Zinntetrachloridätherat mit Epichlorhydrin wie beim Antimonpentachloridätherat:

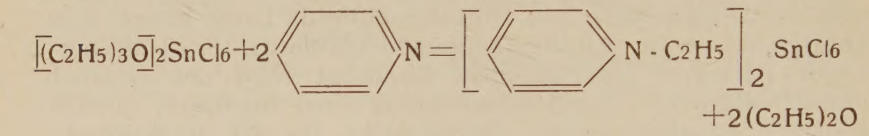


Die Ausbeute an Aethylalkohol unter Zugrundelegung obiger Gleichung beträgt 41 %.

Ein weiterer Beweis für die primäre Entstehung des stannichlorwasserstoffsauren Triäthyloxoniumsalzes konnte durch Einwirkung von Pyridin auf das ölige Reaktionsgemisch erbracht werden. Läßt man, ehe Kristallisation eingetreten ist, Pyridin hinzutropfen, so entsteht ein dicker, farbloser, fein-

[8]) Die wahre Zusammensetzung des zunächst als Mono- und Diäther des γ-Chlorpropylenglykols anzusehenden Gemisches wird im folgenden näher besprochen.

kristalliner Niederschlag, der neben Pyridinzinntetrachlorid[9]), stannichlorwasserstoffsaures N-Aethylpyridin als Umsetzungsprodukt des Oxoniumsalzes mit Pyridin enthält:

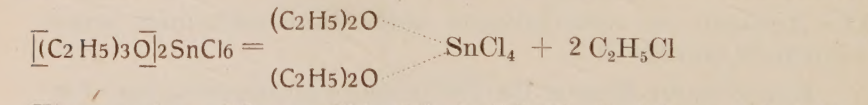


Zur Identifizierung des stannichlorwasserstoffsauren N-Aethylpyridins wird dieses mit Salzsäure aus dem erhaltenen Niederschlag ausgezogen und nach dem Eindampfen mit Hilfe alkalischer Ferricyankaliumlösung zum N-Aethyl-α-pyridon oxydiert[10]) Die Ausbeute an Pyridon beträgt 10,5 % der theoretisch möglichen Menge.

Bleibt das aus Zinntetrachloridätherat und Epichlorhydrin erhaltene Reaktionsgemisch einige Tage stehen oder erwärmt man es einige Stunden auf dem Wasserbad und zersetzt dann in analoger Weise mit alkalischer Seignettesalzlösung, so erhält man wiederum ein dem vorherigen entsprechend zusammengesetztes Gemisch von γ-Chlorpropylenglykol-Mono- und Diäthyläther aber **keinen** Aethylalkohol, das tertiäre Oxoniumsalz ist verschwunden.

Auch bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak oder Pyridin auf ein älteres oder in der Wärme behandeltes Reaktionsprodukt konnte **keine Spur** von Aethylamin oder N-Aethyl-α-pyridon nachgewiesen werden, während sonst die tertiären Oxoniumsalze Ammoniak und Pyridin mit größter Leichtigkeit alkylieren[11]).

Als Zerfallsprodukte des Oxoniumsalzes konnten Chloräthyl und Zinntetrachloridätherat festgestellt werden. Die Menge an isoliertem Chloräthyl betrug im günstigsten Falle 20 % unter Zugrundelegung der Gleichung:



Eine geringe Menge Chloräthyl (9,5 %) findet man bereits, wenn man unmittelbar nach der Darstellung zerlegt, ein Beweis für die große Unbeständigkeit des primär entstehenden Oxoniumsalzes.

[9]) Werner, Z. f. anorg. Chem. **17**, 103.
[10]) Decker, Journ. f. prakt. Chem. **47**, 30; **84**, 435.
[11]) Meerwein u. a. aaO.

Auch die Entstehung des Zinntetrachloridätherates aus dem primär gebildeten Oxoniumsalz läßt sich leicht nachweisen. So beobachtet man, daß ein mit einem Ueberschuß von Epichlorhydrin hergestelltes Reaktionsgemisch, das sicher kein Zinntetrachloridätherat enthält, nach mehrstündigem Stehen wieder reichliche Mengen von Zinntetrachloridätherat abgeschieden hat. Die verhältnismäßig geringe Ausbeute an Chloräthyl ist ein Zeichen dafür, daß sich das Oxoniumsalz nicht ausschließlich im Sinne der oben angeführten Gleichung zersetzt. Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, daß sich das Oxoniumsalz mit dem primär entstehenden Zinnchloralkoholat des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers unter Bildung des entsprechenden Diäthyläthers und Zinntetrachloridätherates umsetzt:

$$2\ \begin{matrix}\mathrm{CH_2Cl}\\ \mathrm{C_2H_5O\cdot CH_2}\end{matrix}\!\!> \mathrm{CH\cdot OSnCl_3} + [(\mathrm{C_2H_5})_3\mathrm{O}]_2\mathrm{SnCl_6} + 2\,(\mathrm{C_2H_5})_2\mathrm{O}$$

$$= 2\ \begin{matrix}\mathrm{CH_2Cl}\\ \mathrm{C_2H_5O\cdot CH_2}\end{matrix}\!\!> \mathrm{CH\cdot OC_2H_5} + 3\ \begin{matrix}(\mathrm{C_2H_5})_2\mathrm{O}\\ (\mathrm{C_2H_5})_2\mathrm{O}\end{matrix}\!\!\rangle\ \mathrm{SnCl_4}$$

In der Tat wird, wie bereits erwähnt, bei der Zerlegung des Reaktionsgemisches neben dem als Hauptprodukt entstehenden γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther **stets** der entsprechende Diäthyläther gefunden.

Unter diesen Umständen habe ich darauf verzichten müssen, das zweifellos entstehende Oxoniumsalz und das Zinnchloralkoholat des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers auf dem Wege der von mir untersuchten Reaktion in reinem Zustande zu isolieren.

Die Umsetzung von Zinntetrachloridätherat mit Epichlorhydrin wird durch eine weitere Nebenreaktion noch verwickelter. Auf diese bin ich zuerst durch die überraschende Tatsache aufmerksam geworden, daß im Verlaufe der Umsetzung ein Teil des hydrolysierbaren aus dem Zinntetrachlorid stammenden Chlors verschwindet. Dieser Uebergang in nicht ionogen gebundenes Chlor kann bei Verwendung von überschüssigem Epichlorhydrin fast 50 % betragen. Die Menge an Chloräthyl, die als Zerfallsprodukt des Oxoniumsalzes gefunden wird, ist zu gering, um diesen Chlorverlust zu erklären.

Es hat sich herausgestellt, daß diese Reaktion auf eine Anlagerung von Zinntetrachlorid an Epichlorhydrin im Sinne folgender Gleichung zurückzuführen ist:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl\cdot CH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2 \end{array} > O + SnCl_4 = \begin{array}{l} CH_2Cl\cdot CH\cdot OSnCl_3 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH_2Cl \end{array}$$

Aehnliche Anlagerungen an Epichlorhydrin sind von Ribas und Tapia[12]) beim Chlorzink und Magnesiumchlorid bereits beobachtet worden.

Es ist mir gelungen, die Trichlorzinnverbindung des α-α'-Dichlorhydrins aus dem Reaktionsgemisch in ziemlich reinem Zustande zu isolieren und das bei der Spaltung dieser Verbindung entstehende α-α'-Dichlorhydrin zu identifizieren.

Außer dieser Nebenreaktion scheint noch eine weitere einzutreten, die zum Aethyläther des α-α'-Dichlorhydrins $C_2H_5O.CH.(CH_2Cl)_2$ führt und somit auch einen Verlust an hydrolysierbarem Chlor bedingt.

Die Bildung dieses Aethers kann entweder durch Umsetzung des tertiären Oxoniumsalzes mit Epichlorhydrin oder mit der Trichlorzinnverbindung des α-α'-Dichlorhydrins erklärt werden.

$$1.)\ 2\begin{array}{l} CH_2Cl\cdot CH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2 \end{array} > O + [(C_2H_5)_3O]_2SnCl_6 = 2\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{array} > CH\cdot OC_2H_5 + \begin{array}{l} (C_2H_5)_2O \\ (C_2H_5)_2O \end{array} \!\!>\!\!\!> SnCl_4,$$

$$2.)\ 2\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{array} > CH\cdot OSnCl_3 + [(C_2H_5)_3O]_2SnCl_6 + 2\,(C_2H_5)_2O$$

$$= 2\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{array} > CH\cdot OC_2H_5 + 3\begin{array}{l} (C_2H_5)_2O \\ (C_2H_5)_2O \end{array} \!\!>\!\!\!> SnCl_4$$

Man erhält daher bei der Zerlegung des ursprünglichen Reaktionsgemisches nebeneinander die folgenden Verbindungen:

1. γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther[13] [14]) $\begin{array}{l} CH_2Cl \\ C_2H_5O\cdot CH_2 \end{array} > CH\cdot OH$ Kp. 183—184°, Kp.$_{14,5}$: 76°
2. γ-Chlorpropylenglykoldiäthyläther[15]) $\begin{array}{l} CH_2Cl \\ C_2H_5O\cdot CH_2 \end{array} > CH\cdot OC_2H_5$ Kp.$_{14}$: 69,8—70,4°

---

[12]) C. **1932**, II. 3862.
[13]) Fourneau und Ribas, Bull. Soc. Chim. de Fr. (4) **39**, 1584 (1926).
[14]) Kroning, Diss. Marburg 1936.
[15]) Kroning, aaO.

3. α-α'-Dichlorhydrin [16]) $((CH_2Cl)_2CH.OH$. Kp.: 175,8—176,3°

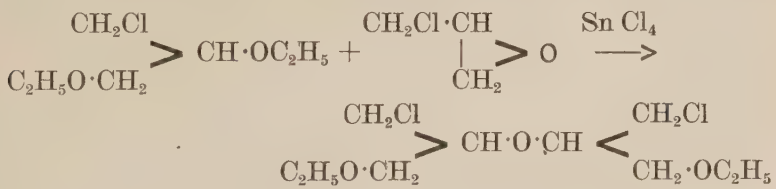
4. α-α'-Dichlorhydrin-äthyläther [17]) $(CH_2Cl)_2 \cdot CH \cdot OC_2H_5$ $Kp._{18}$: 63—65°

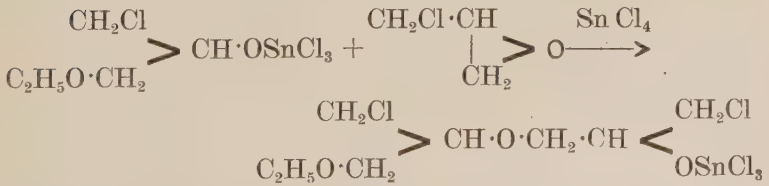
Wie man sieht, liegen die Siedepunkte der in Frage kommenden Verbindungen so nahe beieinander, daß ihre Trennung durch Destillation unmöglich ist. Die Verbindungen mit freier Hydroxylgruppe lassen sich von den Aethern mit Hilfe von Borsäure oder Borsäureanhydrid abtrennen.

Bei Berücksichtigung der vielen möglichen Nebenreaktionen ist es nicht zu erwarten, daß die im Laufe meiner Untersuchungen erhaltenen Präparate des γ-Chlorpropylenglykol-Mono- und Diäthyläthers rein sind, vielmehr ist anzunehmen, daß sie mehr oder weniger reichlich mit α-α'-Dichlorhydrin oder seinem Aethyläther verunreinigt sind. In der Tat weisen die erhaltenen Präparate des γ-Chlorpropylenglykol-Mono- und Diäthyläthers durchweg einen zu hohen Chlorgehalt auf.

Läßt man mehr als ein Molekül Epichlorhydrin auf ein Molekül Zinntetrachloridätherat einwirken, so nimmt die auf das Zinntetrachlorid berechnete Ausbeute an γ-Chlorpropylenglykol-Mono- und Diäthyläther zu, da durch den Zerfall des Oxoniumsalzes Zinntetrachloridätherat zurückgebildet wird, das erneut in die Reaktion eintreten kann.

Daneben nimmt jedoch die Menge der höher siedenden Produkte zu, die der Umsetzung der neu entstandenen Mono- und Diäther mit dem Epichlorhydrin ihre Entstehung verdanken können, z. B.:

1.)


2.)


[16]) Markownikow, Ann. **208,** 359 (1881).

[17]) Blanchard, Bull. Soc. Chim. de Fr. (4) **39**. 1120 (1926).

Angesichts der Mannigfaltigkeit der bei der Reaktion sich bildenden Aether ist die Entstehung einheitlicher Verbindungen von vornherein nicht zu erwarten. Von einer eingehenden Untersuchung dieser höhermolekularen Reaktionsprodukte ist daher abgesehen worden.

Die Einwirkung von Zinntetrachloridätherat auf Aethylenoxyd in ätherischer Lösung verläuft ganz ähnlich wie die auf Epichlorhydrin, nur daß in diesem Falle **keine direkten** Anzeichen für die Entstehung des tertiären Oxoniumsalzes gefunden werden. Bei der Zerlegung des Reaktionsgemisches mit alkalischer Seignettesalzlösung erhält man ganz analog den vorher besprochenen Versuchen neben dem Glykol-Mono- und Diäthyläther, Glykolchlorhydrin und dessen Aethyläther.

Ganz kurz wurde die Einwirkung von Antimontrichloridätherat auf Epichlorhydrin untersucht. Hierbei wurde keinerlei Hinweis auf die Entstehung eines tertiären Oxoniumsalzes gefunden. Bei der Zerlegung des Reaktionsgemisches wurde ausschließlich α-α'-Dichlorhydrin in einer Ausbeute von etwa 80% erhalten. Es scheint danach, daß sich das Antimontrichlorid ähnlich wie Chlorzink und Magnesiumchlorid[18]) und in geringem Umfange auch das Zinntetrachlorid direkt an das Epichlorhydrin addiert:

$$\begin{matrix} CH_2Cl\cdot CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > O + SbCl_3 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} > CH\cdot O\,SbCl_2$$

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Antimonpentachloridätherate sich analog den Borfluoridätheraten gegenüber Aethylenoxyden verhalten und sogar mit Aethylenoxyd selbst im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > O + 2 \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} > O\cdots SbCl_5 = C_2H_5O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OSbCl_4 + [(C_2H_5)_3O]\,SbCl_6$$

reagieren können. Das Zinntetrachlorid leitet in seinem Verhalten zu einer Reihe von anderen Haloiden über, die auf dem Wege der untersuchten Reaktion keine oder höchstens äußerst instabile Oxoniumsalze von der allgemeinen Formel $[(C_n H_{2n-1})_3 O]X$ liefern.

[18]) Ribas und Tapia aaO.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Antimonpentachlorid-Diäthylätherat auf Epichlorhydrin.

Das Antimonpentachloriddiäthylätherat ist zuerst von Williams[1]) später von Maier-Hüser[2]) eingehend beschrieben worden. Um die außerordentlich heftige Reaktion zwischen Antimonpentachlorid und Aether zu mildern, hat Maier-Hüser die beiden Substanzen mit Chloroform verdünnt. Da es mir nicht gelang, bei Einhaltung der Maier-Hüserschen Vorschrift ein reines Antimonpentachloriddiäthylätherat von der richtigen Zusammensetzung und dem richtigen Schmelzpunkt in der angegebenen Ausbeute zu erhalten, habe ich die Anwendung von Chloroform als Verdünnungsmittel aufgegeben und die energische Reaktion zwischen Antimonpentachlorid und Aether durch Einhaltung tiefer Temperaturen weitgehend gemildert.

165 g reines Antimonpentachlorid (2 Moleküle) läßt man unter Kühlung mit Aether-Kohlensäuregemisch, Feuchtigkeitsabschluß und Rühren in 400 ccm absoluten Aether, der vorher auf —70 bis —80° abgekühlt ist, eintropfen. Die Geschwindigkeit des Eintropfens kann bis zu 4—5 Tropfen in der Sekunde betragen, es ist nur durch lebhaftes Rühren für rasche Verteilung des Antimonpentachlorids zu sorgen. Da das Antimonpentachloridätherat in Aether ziemlich löslich ist, fällt es erst nach einiger Zeit in Form eines schneeweißen, kristallinen Pulvers aus[3]). Nach Zugabe des Antimonpentachlorids läßt man 25,1 g Epichlorihydrin (ein Molekül) nicht zu langsam unter starkem Rühren zufließen. Es fällt sehr rasch ein dichter weißer Niederschlag, der bald die ganze Flüssigkeit erfüllt, sodaß das Reaktionsgemisch zu einer festen Masse erstarrt. Der Rührer wird daher abgestellt. Nach Fortnahme der Kühlung, was am besten erst eine Stunde nachBeendigung der Epichlorhydrinzugabe geschieht, verflüssigt sich die weiße Masse zusehends. Schließlich ist sie vollständig in ein schwach gelbrotes Oel übergegangen, während der darüber befindliche Aether bei richti-

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) **30**, II, 465—66. (1876).
[2]) Diss. Marburg 1933.
[3]) Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Aetherates beträgt in guter Uebereinstimmung mit Maier-Hüsers Angabe 90°.

ger Arbeitsweise nur sehr schwach gefärbt sein darf. Der Rührer, der sobald wie irgend möglich wieder in Betrieb gesetzt wird, bleibt danach solange im Gang, bis das Oel allmählich kristallin geworden ist, was nach etwa 2 Stunden der Fall ist.

Zersetzung des Reaktionsgemisches ohne Trennung der Reaktionsprodukte.

Das Reaktionsgemisch wird durch Eintropfen alkalischer Seignettesalzlösung (ein Molekül Seignettesalz und fünf Moleküle Kaliumhydroxyd auf ein Molekül Antimonpentachlorid) zerlegt. Die ätherische Schicht wird abgetrennt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether abdestilliert. Von dem zurückbleibenden Oel (50,8 g) wird eine Chlorbestimmung ausgeführt[4]):

0,1800 g bzw. 0,2042 g Subst.: 11,5 ccm bzw. 13,1 ccm n/10 Silbernitrat.

Monoäther $C_5H_{11}O_2Cl$ (138,55) Ber. Cl 25,65
Diäther $C_7H_{15}O_2Cl$ (166,75) Ber. Cl 21,29
Gef. Cl 22,65 22,75

Auf Grund der Chlorbestimmung liegt ein Gemisch des γ-Chlorpropylenglykol-Mono- und Diäthyläthers vor. Eine Destillation des Oeles bestätigte das Ergebnis:

Fraktion I: Kp. 174—177° 12,7 g
Fraktion II: Kp. 188° 14,8 g

Von der wässrig-alkalischen Schicht werden unter Verwendung einer ein Meter hohen Kolonne 450 ccm abdestilliert. Bei noch-

---

[4]) Hier wurde von mir wie auch bei den folgenden Chlorbestimmungen, bei denen nicht ausdrücklich eine andere Methode angegeben ist, ein für meine Zwecke genügend genaues und schnelles Verseifungsverfahren mit 1,5 n butylalkoholischer Kalilauge (etwa 7,5 %) in der Siedehitze verwandt.

Die Substanz wird je nach der Haftfestigkeit des aliphatisch, jedenfalls locker, gebundenen Chlors lebhaft mit etwa 50 ccm butylalkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird mit 2 n Salpetersäure gut angesäuert, solange mit Methylalkohol versetzt, bis sich die Schichten vereinigen (sollte der Butylalkohol zu dunkel verfärbt sein, kann er vorher abgetrennt werden) und das Chlor nach Volhard mit n/10 Silbernitrat- und Ammonrhodanidlösung gegen Ferriammonsulfat als Indikator bestimmt. Als Kochdauer genügen eine bis sechs Stunden.

a) Zur Prüfung der Methode wurde α-α'-Dichlorhydrin verwendet: 0,2607 g bzw. 0,2993 g Subst.: 39,70 ccm bzw. 45,80 ccm n/10 Silbernitrat.

b) zum Vergleich wurde dieselbe Substanz nach Carius analysiert: 0,1956 g bzw. 0,2811 g Subst.: 0,4311 g bzw. 0,6209 g AgCl
$C_3H_6OCl_2$ (128,96) Ber.: Cl 54,99
Gef.: Cl 54,0 54,3 (Verseifung)
54,52 54,44 (Carius)

maliger Fraktionierung des Destillates werden 8,25 ccm = 6,5 g Aethylalkohol vom Siedepunkt 77—79° erhalten.

Isolierung der Reaktionsprodukte.

Der Ansatz ist der gleiche, wie der oben beschriebene. Die ätherische Lösung wird unter sorgfältigem Feuchtigkeitsabschluß mit Hilfe einer Tauchnutsche von der kristallinischen Masse getrennt. Das zurückbleibende Oxoniumsalz wird zur Reinigung sechsmal mit 100—150 ccm absolutem Aether gelinde erwärmt und nach dem Erkalten durch Dekantieren vom Aether getrennt. Schließlich wird es mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesogen und im Vacuumexiccator über Phosphorpentoxyd, A-Kohle und Aetzkali getrocknet.

Die Ausbeute an Triäthyloxoniumhexachloroantimoniat beträgt 113 g entsprechend 95 % der Theorie.

Die eingehende Beschreibung des Oxoniumsalzes erfolgt weiter unten.

Die ätherische, vom Oxoniumsalz abgetrennte Lösung wird unter sorgfältigem Feuchtigkeitsabschluß eingedampft. Es hinterbleiben 103,8 g hellbraun gefärbter, prismatischer Nadeln. Durch Umkristallisieren aus Aethylenbromid und Nachwaschen mit Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther erhält man 28,7 g eines rein weißen Produktes vom Schmelzpunkt 92—93°. Ausbeute = 26 % der Theorie.

Die Analyse ergibt, daß in dieser Verbindung das Antimontetrachloralkoholat des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers von der Formel

$$\left.\begin{matrix} CH_2 \cdot Cl \\ C_2H_5O \cdot CH_2 \end{matrix}\right\rangle CH \cdot O\,SbCl_4$$

vorliegt. Das Chlor wird durch mehrstündiges Kochen (2—3 Stunden) mit butylalkoholischer Kalilauge bestimmt, das Antimon, wie in allen anderen weiter unten beschriebenen Fällen, nach den Angaben von Kolthoff [5]).

0,2431 g bzw. 0,2631 g Subst.: 30,4 ccm bzw. 32,8 ccm n/10 Silbernitrat. ——— 0, 1639 g bzw. 0,1795 g Subst.: 8,20 ccm bzw. 8,98 ccm n/10 Thiosulfat.

$C_5H_{10}O_2Cl_5Sb$ (401,13) Ber.: Cl 44,20 Sb 30,35
Gef.: Cl 44,21 Sb 30,45
Cl 44,30 Sb 30,45

5) I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, Bd. **2**, S. 441, Berlin 1931.

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Methylenchlorid, Aethylenchlorid, Aether und Dioxan. Sie läßt sich gut aus Aethylenbromid und Cyclohexan umkristallisieren. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man sie in gut ausgebildeten, zu Rosetten vereinigten, farblosen, prismatischen Nadeln. Die Verbindung ist in ganz reinem Zustande nicht besonders feuchtigkeitsempfindlich. Durch wässrige Alkalilösungen wird sie unter Bildung des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers momentan gespalten.

39 g der Verbindung (rund $^1/_{10}$ Mol.) werden in 100 ccm Aether gelöst und im Scheidetrichter durch Zusatz von 200 ccm Eiswasser und der berechneten Menge Kalilauge zerlegt. Die Kalilauge wird tropfenweise bis zur bestehenbleibenden schwach alkalischen Reaktion hinzugefügt. Die ätherische Schicht wird abgetrennt, von der wässrigen Schicht ein Teil abdestilliert und das Uebergegangene mit Pottasche gesättigt. Das sich abscheidende Oel wird abgetrennt und mit wenig Aether aufgenommen. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Aether unter Verwendung eines Hempelschen Aufsatzes abdestilliert. Das zurückbleibende Oel (15,7 g) liefert bei der fraktionierten Destillation 10,5 g γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther vom Siedepunkt 178—184° (82,5 % der Theorie).

0,2544 g Subst.: 18,00 ccm n/10 Silbernitrat — — 0,2128 g
Subst.: 38,3 ccm Methan bei 17°/751 mm.
$C_5H_{11}O_2Cl$ (138,55) Ber.: Cl 25,65 O H 12,3
Gef.: Cl 25,1 O H 12,4

Einwirkung von Antimonpentachlorid-diäthylätherat auf Aethylenoxyd.

Zu einer aus 74,8 g Antimonpentachlorid (^{1} Mol.) und 300 ccm Aether in der oben beschriebenen Weise erhaltenen ätherischen Aufschlämmung von Antimonpentachlorid-diäthylätherat läßt man unter Kühlung mit Aether-Kohlensäuregemisch eine Auflösung von 5,5 g Aethylenoxyd ($^1/_8$ Mol.) in 20 ccm Aether innerhalb von 30 Minuten hinzutropfen. Das farblose, kristallinische Gemisch wird noch 6 Stunden gerührt. Nachdem dieses auf Zimmertemperatur gekommen ist, wird der Niederschlag mit Hilfe einer Tauchnutsche unter Feuchtigkeitsabschluß von der ätherischen Lösung getrennt. Die feste Substanz liefert nach wiederholtem Auswaschen mit Aether und Trocknen im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd, A-Kohle

und Aetzkali 43,0 g Triäthyloxoniumhexachloroantimoniat, entsprechend 79 % der Theorie.

Es schmilzt nach Umkristallisieren aus Aethylenchlorid bei 132° unter Zersetzung und besitzt die richtige Zusammensetzung.

0,2064 g Subst.: 26,4 ccm n/10 Silbernitrat —— 0,2658 g Subst.: 12,1 ccm n/10 Thiosulfat.

$C_6H_{15}O\,Cl_6Sb$ (437,6) Ber.: Cl 48,58 Sb 27,83
Gef.: Cl 45,2 Sb 27,7

Die vom Oxoniumsalz abgetrennte ätherische Lösung liefert nach dem Abdampfen des Aethers 41,5 g eines tiefdunkel gefärbten Oels, das nicht zur Kristallisation zu bringen ist.

35,1 g dieses Oeles werden mit einer Auflösung von 35,4 g Seignettesalz ($^1/_8$ Mol.) in 100 ccm Wasser, unter gleichzeitigem tropfenweisen Zusatz von 50%iger Kalilauge bis zur bleibenden schwach alkalischen Reaktion im Scheidetrichter zersetzt, wobei das sich bildende Oel mit wenig Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird abgetrennt und die wässrige Schicht solange destilliert, bis in dem Destillat durch Kaliumcarbonat kein Oel mehr abgeschieden wird. Das Destillat wird hierauf mit Kaliumcarbonat gesättigt, und das sich abscheidende Oel in Aether aufgenommen. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden nach dem Trocknen über Pottasche destilliert und ergeben 1,8 g eines nicht vollständig reinen Glykolmonoäthyläthers vom Siedepunkt 130—134° [6]).

0,1828 g Subst.: 49,0 ccm Methan bei 17°/750 mm
$C_4H_{10}O_2$ (90,08) Ber.: O H 19,3; Gef.: 18,5.

Der erhaltene Glykolmonoäthyläther erwies sich überraschenderweise als schwach chlorhaltig und enthält wahrscheinlich etwas Glykolchlorhydrin vom Siedepunkt 132°.[7])

0,3290 g Subst.: 3,10 ccm n/10 Silbernitrat.
$C_2H_5O\,Cl$ (80,49) Ber.: Cl 44,1 ; Gef.: Cl 3,34.

Einwirkung von Antimonpentachlorid-dimethylätherat auf Epichlorhydrin.

75 g Antimonpentachlorid ($^1/_4$ Mol.) werden unter Kühlung mit Aether-Kohlensäure und Rühren unter Feuchtigkeitsabschluß in 100 ccm Dimethyläther [8]) eingetragen. Nach Zugabe

[6]) Karvonen, Ann. Acad. Sci. Fenn. (A) **10**, No. 9, S. 6, gibt für Aethylenmonoäthyläther an: Kp./751: 134,4 — 134,6°.

[7]) Henry, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. (1889), S. 1321, Kp./761: 132°.

[8]) Erlenmeyer und Kriechbaumer, Ber. **7**, 699.

von etwa 30 % des verwendeten Antimonpentachlorids fällt das Aetherat in Form schöner farbloser, prismatischer Nadeln aus. Nachdem alles Antimonpentachlorid eingetragen ist, läßt man langsam 11,6 g Epichlorhydrin (1/8 Mol.) zutropfen. Es fällt ein reichlicher farbloser Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen im Kältegemisch mit Hilfe einer Tauchnutsche von der überstehenden ätherischen Lösung getrennt wird. Das nach dem Absaugen zurückbleibende farblose, feinkristallinische Trimethyloxoniumhexachloroantimoniat wird dreimal mit Tetrachlorkohlenstoff, einmal mit Petroläther gut gewaschen und im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd, A-Kohle und Aetzkali getrocknet. Erhalten werden 47,1 g = 95,5 % der Theorie. Die Beschreibung des Oxoniumsalzes erfolgt weiter unten.

Die ätherische Lösung hinterläßt beim Abdampfen des Dimethyläthers 48,1 g eines bräunlichen, zähen Oeles, das auch nach wochenlangem Stehen nicht einwandfrei zur Kristallisation zu bringen ist. Es wird daher direkt mit Seignettesalzlösung und Kalilauge zerlegt, wobei darauf geachtet wird, daß die Lösung immer neutral gegenüber Lackmus reagiert. Nach beendeter Zerlegung wird das abgeschiedene Oel mit Wasserdampf überdestilliert, das Destillat mit Pottasche gesättigt und das Oel in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers 14,6 g eines farblosen Oeles, aus dem bei der Destillation 8,7 g γ-Chlorpropylenglykolmonomethyläther vom Siedepunkt 170—174° erhalten werden.

0,2143 Subst.: 17,00 ccm n/10 Silbernitrat — 0,2110 g
Subst.: 39,0 ccm Methan bei 18°/753 mm.

$C_4H_9O_2Cl$ (124,53) Ber.: Cl. 28,47 O H 13,6
Gef.: Cl 28,1 O H 13,7

Trimethyloxoniumhexachloroantimoniat.

$[(CH_3)_3\,O]\,SbCl_6$

Das in der oben beschriebenen Weise dargestellte Trimethyloxoniumsalz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Leicht löslich ist es nur in Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd, etwas löst es sich in der Wärme in Nitrobenzol. Zur Reinigung wird das Salz in Nitromethan gelöst und vorsichtig mit Aethylenchlorid oder Aether wieder ausgefällt. Man erhält auf diese Weise kleine, farblose, glän-

zende, prismatische Kristalle, die bei 158° nach vorherigem Sintern bei 156° unter Zersetzung schmelzen.

0,3130 g bzw. 0,3164 g Subst.: 47,20 ccm bzw. 47,95 ccm n/10 Silbernitrat. — — 0,2696 g bzw. 0,4201 g Subst.: 13,5 ccm bzw. 21,1 ccm n/10 Thiosulfat.

$C_3H_9O\,Cl_6Sb$ (395,57) Ber.: Cl 53,78 Sb 30,79
— Gef.: Cl 53,64 Sb 30,5
Cl 53,74 Sb 30,6

Das Salz scheint in verschlossenem Gefäß monatelang unzersetzt haltbar zu sein. In Wasser ist es vollständig unlöslich. Das Wasser nimmt erst nach einiger Zeit infolge hydrolytischer Spaltung saure Reaktion an. In Epichlorhydrin löst sich das Oxoniumsalz zunächst klar auf. Nach einiger Zeit tritt unter starker Erwärmung Polymerisation des Epichlorhydrins zu einem farblosen, dickflüssigen Oel ein.

Triäthyloxoniumhexachloroantimonjat.

$[(C_2H_5)_3\,O]\,SbCl_6$

Das Triäthyloxoniumsalz ist wesentlich leichter löslich als die entsprechende Trimethyloxoniumverbindung. So ist es nicht nur in flüssigem Schwefeldioxyd und Nitromethan, sondern in Nitrobenzol schon in der Kälte sehr leicht löslich und kann aus dieser Lösung durch Zusatz von Aether gefällt werden. Am besten kristallisiert es aus Aethylenchlorid. In Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist es erheblich schwerer löslich. Kohlenwasserstoffe und Aether lösen das Oxoniumsalz nicht. Aus heißem Aethylenchlorid erhält man dünne, farblose, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 137° (unter Zersetzung) nach vorhergehender Sinterung.

0,3235 g Subst.: 44,20 ccm n/10 Silbernitrat[9]) — —
0,2893 g Subst.: 39,2 ccm n/10 Silbernitrat[10])
0,7519 g Subst.: 34,2 ccm n/10 Thiosulfat — —
0,2200 g Subst.: 10,3 ccm n/10 Thiosulfat.

$C_6H_{15}O\,Cl_6Sb$ (437,6) Ber.: Cl 48,58 Sb 27,83
Gef.: Cl 48,57[11]) Sb 27,70
Cl 48,04[12]) Sb 27,82

Das Triäthyloxoniumsalz besitzt annähernd die gleiche Beständigkeit wie das Trimethyloxoniumsalz.

[9]) Hydrolyse mit starker Salpetersäure unter Silbernitratzusatz.
[10]) Zerlegung mit butylalkoholischer Kalilauge.
[11]) Hydrolyse mit starker Salpetersäure unter Silbernitratzusatz.
[12]) Zerlegung mit butylalkoholischer Kalilauge.

Aus 21,8 g des Triäthyloxoniumsalzes ($^1/_{20}$ Mol.) werden beim Erhitzen für sich 3,2 g Chloräthyl erhalten, was der theoretischen Menge entspricht.

Zum Vergleich werden 53 g des Antimonpentachloriddiäthylätherates ($^1/_7$ Mol.) thermisch gespalten. Auch in diesem Falle entsteht hauptsächlich Chloräthyl, daneben ein wenig Aether und acetalartig riechende Verbindungen. Gleichzeitig wird in beiden Fällen reichlich Salzsäure abgespalten. Aus 53 g Aetherat werden 9,7 g Chloräthyl und 1,8 g Aether erhalten.

Zerlegung des Triäthyloxoniumsalzes durch Kalilauge.

109 g Triäthyloxoniumsalz ($^1/_4$ Mol.) werden in einem mit Tropftrichter versehenen Kolben, dessen Ansatzrohr in eine mit Eiskochsalzmischung gekühlte Tiefkühlvorlage führt, mit einer Lösung von 90 g Aetzkali in 200 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Da sich zunächst keinerlei Einwirkung zeigt, wird das Gemisch sich selbst überlassen. In einer Stunde hat sich dieses durch die allmählich stärker werdende Umsetzung erhitzt. Die energische Reaktion wird durch Kühlung soweit gemäßigt, daß nur die leicht flüchtigen Anteile übergehen. Der breiige Rückstand wird mit etwas Wasser verdünnt und mit Hilfe einer Kolonne die Reste des Alkohols abdestilliert. Bei der Fraktionierung der vereinigten Destillate werden erhalten:

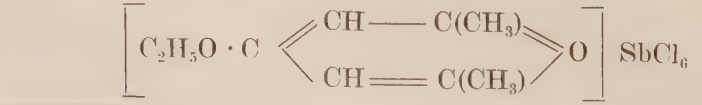
Fraktion I: Kp. unterhalb 25—36° 27,6 ccm = 20,5 g
Fraktion II: Kp. 78—85° = 6,5 g

Die aus einem Gemisch von Aether und Chloräthyl bestehende Fraktion I wird unter Abkühlung mit Aether-Kohlensäure in konzentrierte Schwefelsäure eingetropft und nach Fortnahme der Kühlung vorsichtig vom Rückstand abdestilliert. Es werden 3,6 g Chloräthyl vom Kp. 12—13° erhalten. Die Menge des in Fraktion I enthaltenen Aethers beträgt 16,9 g (94% der Theorie).

Umsetzung des Triäthyloxoniumhexachloroantimoniats [13] mit sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Dimethylpyron.

γ-Aethoxy-α,α'-dimethylpyryliumhexachloroantimoniat,



[13]) In den folgenden Versuchen als Oxoniumsalz bezeichnet.

6,6 g 2,6-Dimethylpyron (1 Molekül) und 21,8 g Oxoniumsalz (1 Molekül) werden in einem mit Rührer versehenen Kölbchen mit 50 ccm Aethylenchlorid übergossen und unter gleichzeitigem lebhaften Rühren im Wasserbad auf 50—60° erwärmt. Es tritt zunächst Verflüssigung der Reaktionsteilnehmer ein und alsbald scheidet sich unter Wärmeentwicklung ein kristallinischer Niederschlag ab. Man rührt noch eine Stunde bei 50—60° weiter und läßt dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Nun wird mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesogen, mit Chloroform und niedrigsiedendem Petroläther nachgewaschen und im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd, A-Kohle und Aetzkali getrocknet. Ausbeute: 24,1 g = 99% der Theorie.

Durch Umkristallisieren aus Aethylenchlorid erhält man farblose, nadelförmige Kristalle, die bei 166,5° unzersetzt schmelzen.

Zur Chlorbestimmung wird das Salz mit 40%iger Salpetersäure und Silbernitrat zunächst in der Kälte, dann in der Siedehitze behandelt.

Zur Antimonbestimmung wird die Substanz durch Erhitzen mit 10—15%iger Salzsäure am Rückflußkühler in Lösung gebracht und das Antimon wie üblich iodometrisch bestimmt. Die Aethoxylbestimmung wird wie in den folgenden Versuchen nach Vieböck und Schwappach[14]) durchgeführt.
0,2227 g Subst.: 27,20 ccm n/10 Silbernitrat — 0,4337 g Subst.: 17,75 ccm n/10 Thiosulfat — 95,59 mg Subst.: 11,6 ccm n/10 Thiosulfat.

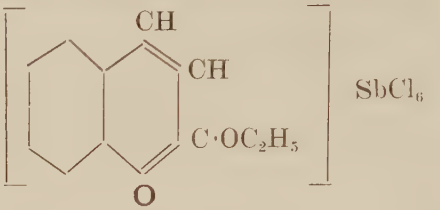
$C_9H_{13}O_2Cl_6Sb$ (487,60) Ber.: Cl 43,63 Sb 24,97 OC_2H_5 9,24
Gef.: Cl 43,31 Sb 24,92 OC_2H_5 9,12

Das Salz ist sehr leicht löslich in Nitrobenzol, Nitromethan und Methylenchlorid, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Aether und Petroläther. Aus Aethylenchlorid, Chlorbenzol und Anisol läßt es sich umkristallisieren. Durch Wasser wird es erst nach längerem Kochen unter Rückbildung von 2,6-Dimethylpyron hydrolytisch gespalten. In Epichlorhydrin löst es sich leicht. Erst nach mehrstündigem Stehen erfolgt allmähliche Polymerisation des Epichlorhydrins.

[14]) Ber. **63**, 2818 (1930).

Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Cumarin.

α-Aethoxy-benzopyryliumhexachloroantimoniat,



Auf 17,4 g Oxoniumsalz (1 Molekül) läßt man eine warme Lösung von 5,4 g Cumarin (1,1 Moleküle) in möglichst wenig Aethylenchlorid unter Rühren und sorgfältigem Feuchtigkeitsabschluß zutropfen. Das Oxoniumsalz löst sich unter leichter Gelbfärbung zu einer viscosen Flüssigkeit auf, aus der sich bald feine Kristalle abscheiden. Nach dreistündigem Stehen wird der dicke Kristallbrei zur Entfernung überschüssigen Cumarins mit Petroläther vermischt, die Mutterlauge abgesogen, dreimal mit Petroläther gewaschen und die schwach gelblichen Kristalle im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute: 19,3 g = 95 % der Theorie.

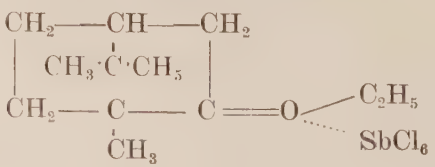
Das Salz wird aus einem Gemisch von einem Teil Tetrachlorkohlenstoff und 4 Teilen Aethylenchlorid umkristallisiert. Es bildet schwach gelblich gefärbte, feine, nadelförmige Kristalle, die bei 160° schmelzen.

0,2196 g Subst.: 25,60 ccm n/10 Silbernitrat — — 0,1676 g Subst.: 6,64 ccm n/10 Thiosulfat — — 66,92 mg Subst.: 7,95 n/10 Thiosulfat.

$C_{11}H_{11}O_2Cl_6Sb$ (509,59) Ber.: Cl 41,75 Sb 23,89 OC_2H_5 8,84
Gef.: Cl 41,33 Sb 24,12 OC_2H_5 8,93

Das Salz ist leicht löslich in Methylenchlorid, Aethylenchlorid, Nitromethan und Nitrobenzol, schwer löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Petroläther und Aether, aus Acetylentetrachlorid, Chlorbenzol und Anisol läßt es sich umkristallisieren. In Epichlorhydrin löst es sich sehr leicht. Erst nach mehrstündigem Stehen erfolgt allmähliche Polymerisation des Epichlorhydrins zu einem farblosen, viscosen Oel.

Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Campher.



16,0 g Oxoniumsalz (1 Molekül) werden auf einmal unter lebhaftem Rühren und sorgfältigem Feuchtigkeitsabschluß mit einer warmen Lösung von 10,0 g Campher (1,8 Moleküle) in 20 ccm Aethylenchlorid übergossen und das Gemisch gelinde erwärmt. Es entsteht ein dicker Brei, aus dem nach vorübergehender Verflüssigung unter Selbsterwärmung feine, seidenglänzende Nadeln auszukristallisieren beginnen. Man rührt noch zwei Stunden nach und läßt über Nacht stehen. Dann werden die abgeschiedenen Kristalle mit Hilfe einer Tauchnutsche von der Mutterlauge getrennt, mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther gut nachgewaschen, und im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute: 17,8 g = 94 % der Theorie.

Durch Umkristallisieren aus Aethylenchlorid erhält man farblose, glänzende Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 157° unter Zers.

Zur Analyse wird das Salz, da es hartnäckig etwas Lösungsmittel zurückhält, drei Stunden in der Vacuumtrockenpistole unter Verwendung von Methylenchlorid als Heizflüssigkeit getrocknet.

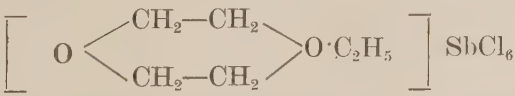
Zur Chlorbestimmung wird das Salz mit butylalkoholischer Kalilauge behandelt. Zur Antimonbestimmung wird in der üblichen Weise verfahren.

0,1962 g Subst.: 22,8 ccm n/10 Silbernitrat — —0,2801 g Subst.: 11.0 ccm n/10 Thiosulfat — —136,35 mg Subst.: 15,4 ccm n/10 Thiosulfat.

$C_{12}H_{21}O\,Cl_6Sb$ ((515,66) Ber.: Cl 41,26 Sb 23,61 OC_2H_5 8,73
Gef.: Cl 41,22 Sb 23,90 OC_2H_5 8,48

Das Oxoniumsalz ist in der Kälte leicht löslich in Methylenchlorid und Acetylentetrachlorid, in der Wärme löst es sich in Nitromethan, Aethylenchlorid, Benzol und Nitrobenzol. Aus Aethylenchlorid, Chlorbenzol und Acetylentetrachlorid läßt es sich umkristallisieren. Durch Wasser wird es unter Rückbildung von Campher rasch hydrolytisch gespalten. In Epichlorhydrin löst es sich unter schneller Polymerisation des Epichlorhydrins zu einem viscosen Oel.

Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Dioxan.



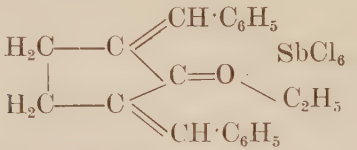
4,4 g Oxoniumsalz (1 Molekül) werden in der eben notwendigen Menge Aethylenchlorid heiß gelöst und mit 1,9 g reinsten Dioxans (2 Moleküle), das mit der gleichen Menge Aethylen-

chlorid verdünnt ist, vereinigt und das Reaktionsgemisch kurz erwärmt. Sobald die ursprünglich klare, fast farblose Lösung sich zu verfärben beginnt, wird rasch abgekühlt und die sich abscheidenden perlmutterglänzenden, farblosen Kristallrosetten sofort abfiltriert. Nach zweimaligem Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther und anschließender Trocknung im Vacuumexsiccator erhält man 2,1 g eines rein weißen Oxoniumsalzes vom Schmelzpunkt 156° u. Zers. nach vorhergehender Sinterung bei 140°. Das Salz ist durchweg schwerer löslich als das Triäthyloxoniumsalz, am besten löst es sich noch in Nitromethan. Aus Aethylenchlorid kann es umkristallisiert werden.

0,2452 g Subst.: 32,70 ccm n/10 Silbernitrat — — 0,2846 g Subst.: 12,50 ccm n/10 Thiosulfat.

$C_6H_{13}O_2Cl_6Sb$ (451,60) Ber.: Cl 47,55 Sb 26,98
Gef.: Cl 47,29 Sb 26,73

Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Dibenzalcyclopentanon.



10,3 g Dibenzalcyclopentanon (1,1 Moleküle) werden in 75 ccm Aethylenchlorid heiß gelöst und unter Rühren und sorgfältigem Feuchtigkeitsabschluß auf 17,4 g Oxoniumsalz (1 Molekül) schnell aufgetropft. Dabei geht das Oxoniumsalz unter intensiver Gelbfärbung teilweise in Lösung. Es wird unter kräftigem Rühren auf 70° erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit mit der Zeit blutrot färbt. Gleichzeitig beginnt die Abscheidung gelber Kristallnadeln, deren Menge sich beim Abkühlen auf Zimmertemperatur vermehrt. Die Kristalle werden mit Hilfe einer Tauchnutsche von der dunkelrot gefärbten Mutterlauge getrennt, einmal mit Aethylenchlorid und zweimal mit Petroläther gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Erhalten werden 12,5 g orangegelber, prismatischer Kristallnadeln, entsprechend 50 % der Theorie. Aus der Mutterlauge werden noch 10,5 g eines weniger reinen Salzes durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther gewonnen.

Das Oxoniumsalz läßt sich aus Aethylenchlorid gut umkristallisieren. Die so erhaltenen gelben Kristallnadeln schmelzen nach vorhergehender Rotfärbung bei 143° u. Zers. Zur Chlor-

bestimmung wird das Salz mit 60%iger Salpetersäure und Silbernitrat in der Kälte, dann in der Siedehitze behandelt.

Zur Antimonbestimmung wird die Substanz durch Aufkochen mit 10%iger Salzsäure zerlegt, das abgeschiedene unveränderte Keton abfiltriert und im Filtrat das Antimon iodemetrisch bestimmt.

0,2351 g Subst.: 22,60 ccm n/10 Silbernitrat — — 0,3833 g Subst.: 12,2 ccm n/10 Thiosulfat.

$C_{21}H_{21}O\,Cl_6Sb$ (623,27) Ber.: Cl 34,11 Sb 19,52
Gef.: Cl 34,01 Sb 19,38

Auffallenderweise wird bei der Aethoxylbestimmung ein viel zu hoher Wert gefunden:

109,96 mg bzw. 106,26 mg Subst.: 16,6 ccm bzw. 16,1 ccm n/10 Thiosulfat.

$C_{21}H_{21}O\,Cl_6Sb$ (623,27) Ber.: $O\,C_2H_5$ 7,22; Gef.: $O\,C_2H_5$ 11,33 bzw. 11,38.

Es hat sich bisher nicht aufklären lassen, ob der zu hohe Aethoxylgehalt auf einem Gehalt des neuen Oxoniumsalzes an Kristalläther oder auf einem Versagen der Analysenmethode beruht.

Das gelbe Oxoniumsalz löst sich in Lösungsmitteln, wie z. B. Nitromethan, Acetylentetrachlorid, Nitrobenzol, Chlorbenzol und Anisol, beim Erwärmen mit tiefroter Farbe auf. Auch beim längeren Erhitzen mit Aethylenchlorid färbt sich die ursprünglich gelbe Lösung rot. Beim Erkalten dieser Lösung erhält man derbe, rote, prismatische Kristalle vom Schmelzpunkt 139° u. Zers.

0,2521 g Subst.: 17,90 ccm n/10 Silbernitrat — — 0,2029 g Subst.: 5,75 ccm n/10 Thiosulfat — — 119,80 mg Subst.: 0,68 ccm n/10 Thiosulfat.

Gef. Cl 25,18 Sb 17,25 $O\,C_2H_5$ 0,427
Atomverhältnis: Sb : Cl = 1 : 5,01

Das gelbe Oxoniumsalz wird offenbar beim Erhitzen in höhersiedenden Lösungsmitteln zersetzt.

Einwirkung von Zinntetrachlorid-Diäthylätherat auf Epichlorhydrin.

Zersetzung des Reaktionsgemisches unmittelbar nach der Herstellung.

Zersetzung mit alkalischer Seignettesalzlösung.

65,1 g Zinntetrachlorid ($^1/_4$ Mol.) werden langsam unter guter Kühlung und sorgfältigem Feuchtigkeitsabschluß sowie dauerndem lebhaften Rühren in 148 g absoluten Aether (2 Mol.) eingetropft. Nach beendeter Reaktion werden unter weiterem Rühren und guter Kühlung 23,1 g sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Epichlorhydrin ($^1/_4$ Mol.) eingetropft. Die Temperatur wird während des 20 bis 30 Minuten dauernden Versuches durch energische Kühlung mit Eis-Kochsalz stets um 0° gehalten.

Die anfänglich grobkristalline Masse des ausgefallenen Zinntetrachloridätherates geht dabei in einen feinkristallinen Brei über unter völliger Aufnahme des bisher überstehenden Aethers, nach einigen Minuten beginnt sich die Kristallmasse zusehends zu verflüssigen, schließlich befindet sich am Boden des Reaktionsgefäßes eine dicke, ölige Schicht, die von einer leicht beweglichen, ätherischen Schicht überdeckt ist.

Sofort nach beendetem Eintropfen wird unter weiterer starker Kühlung mit 0,5 n wässriger Natronlauge und anschließend mit gesättigter Seignettesalzlösung bis zur Wiederauflösung des ausfallenden Niederschlages zerlegt.

Nach beendeter Zersetzung wird die ätherische Schicht abgetrennt, die wässrige Schicht dreimal mit reinem Aether ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Lösungen über Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Ein geringer Vorlauf wird zur Prüfung auf Chloräthyl aufgefangen und mit Natriummetall behandelt. Er erweist sich als chlorfrei [1]). Zur Prüfung auf Alkohol werden die letzten bei etwa 80° siedenden Anteile der ätherischen Lösung für sich aufgefangen, mit der bei der Destillation der wässrigen Schicht zwischen 35° und 90° übergehenden Fraktion vereinigt und mit Kaliumcarbonat gesättigt. Die sich abscheidende ätherische Schicht liefert bei erneuter vorsichtiger Destillation 4 ccm fast reinen Aethylalkohol vom Siedepunkt 68° bis 80°, der durch Ueberführung in Jodoform identifiziert wird, entsprechend einer Ausbeute von 41 % der Theorie.

[1]) Anmerkung: Bei einem gleichartig angesetzten Versuch wird hierbei durch Behandeln mit Natrium Chlor in einer Menge nachgewiesen, die 1 g Chloräthyl (9,5 % der theoretisch möglichen) entspricht.

Beim Abdestillieren der ätherischen Schicht bleibt ein Oel zurück, das bei der Destillation 23,4 g einer bei 68° bis 70° unter 11 mm siedenden Fraktion ergibt.

0,4201 g Subst.: 55,6 ccm Methan bei 22°/754 mm.

$C_5H_{11}O_2Cl$ (138,55) Ber.: OH 12,3 Gef.: OH 9,35.

Daraus berechnet sich ein Gehalt von 76% γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther und 24% Diäther. Der Gehalt an α-α'Dichlorhydrin und dessen Aethyläther wurde in diesem Falle nicht bestimmt.

Führt man den Versuch bei noch tieferen Temperaturen aus, so lassen sich die einzelnen Reaktionsphasen schärfer voneinander trennen.

In eine aus 195 g Zinntetrachlorid (3/4 Mol.) und 600 ccm Aether dargestellte Aufschlämmung von Zinntetrachloridätherat werden unter Kühlung mit Aether-Kohlensäure innerhalb 20 Minuten 69 g Epichlorhydrin (3/4 Mol.) eingetropft. Nach Entfernung des Kältebades unter weiterem lebhaften Rühren wird der ursprüngliche zähe Kristallbrei bei —22° plötzlich fest, sodaß das Rührwerk stehen bleibt und das Reaktionsgefäß vollständig von einer harten, feinkristallinen Masse erfüllt ist. Bei —14° bis —15° beginnt eine allmähliche Verflüssigung, bis schließlich bei —9° eine vollständige Trennung in eine leicht bewegliche ätherische und eine schwere, ölige Bodenschicht eingetreten ist. Die Verfestigung des Reaktionsgemisches erfolgt 60 Minuten, die Verflüssigung 85 Minuten nach beendeter Zugabe des Epichlorhydrins. Die beiden Schichten werden nun voneinander getrennt und jede für sich mit alkalischer Seignettesalzlösung zerlegt. Aus der öligen Schicht werden 3,65 g Aethylalkohol vom Siedepunkt 76—83° und eine geringe Menge Chloräthyl isoliert.

Zersetzung mit Pyridin.

In das aus 43,5 g Zinntetrachlorid (1 Molekül), 99 g absolutem Aether (4 Moleküle) und 15,4 g Epichlorhydrin (1 Molekül) in der oben beschriebenen Weise bei —12° bis —14° hergestellte Reaktionsgemisch läßt man unter Rühren und Kühlung 26,3 g Pyridin (2 Moleküle), das mit dem gleichen Volumen Aether verdünnt ist, langsam eintropfen. Die Temperatur beträgt anfangs —7° und steigt im Laufe des Eintragens auf + 15°. Nach vorübergehender Verflüssigung des Reaktionsgemisches erstarrt dieses schließlich zu einer kompakten Masse von kristallinem Aussehen. Man läßt über Nacht stehen, saugt ab, wäscht nach dem Pulverisieren sorgfältig mit Aether aus und

trocknet im Vacuumexsiccator. Erhalten werden 66 g des Reaktionsproduktes, das aus Pyridinzinntetrachlorid und zinnhexachlorwasserstoffsaurem N-Aethylpyridin besteht.

Das Reaktionsprodukt wird mit warmer 15%iger Salzsäure behandelt und vom unlöslichen Teil abfiltriert. Das Filtrat wird nach dem Eindampfen im Vacuum [2]) mit Kaliumcarbonat unter Kühlung abgestumpft, die so erhaltene Lösung wird mit Benzol überschichtet, mit gesättigter Ferricyankaliumlösung und schließlich unter guter Kühlung und lebhaftem Schütteln tropfenweise mit 16 g Kalilauge in 30%iger Lösung versetzt [3]). Nach dem Abdampfen der benzolischen Lösung und anschließender Vacuumdestillation werden 1,32 g N-Aethyl-α-Pyridonvom Kp. 14/120° erhalten. Die zur Identifizierung hergestellte Quecksilberchloridverbindung besitzt den Schmelzpunkt 112° [4]).

In der vom festen Reaktionsprodukt abgetrennten ätherischen Lösung kann bei analoger Aufarbeitung kein stannichlorwasserstoffsaures N-Aethylpyridin mehr nachgewiesen werden.

Da mit der Möglichkeit gerechnet wurde, daß bei der Einwirkung von Zinntetrachloridätherat bzw. der Zinntetrachloridverbindung des γ-Chlorpropylenglykoldiäthyläthers auf Pyridin unter Abspaltung von Chloräthyl stannichlorwasserstoffsaures N-Aethylpyridin entsteht, wurden beide Verbindungen in ganz analoger Weise wie oben angegeben, mit Pyridin und alkalischer Ferricyankaliumlösung behandelt. Es läßt sich jedoch in keinem Falle N-Aethyl-α-pyridon nachweisen.

Zersetzung des Reaktionsgemisches nach längerem Stehen.

Aufarbeitung des Gemisches ohne Trennung der Reaktionsprodukte.

Die Reaktion wird mit 65,1 g Zinntetrachlorid (1 Molekül) und 23,1 g Epichlorhydrin (1 Molekül) in 148 g Aether (8 Moleküle) in der oben beschriebenen Weise durchgeführt und das

[2]) Anmerkung: Durch Versuche von **Cohn u. Friedländer** Ber. **37**, 3034 (1904) u. Tomokichi Fukagawa, Ber. **68**, 1344, (1935) ist gezeigt worden, daß Chloroxypropanderivate mit Pyridinabkömmlingen schon in wässrig-alkalischer Lösung unter Bildung entsprechender N-Alkylverbindungen zu reagieren vermögen.

Das Eindampfen der salzsauren Lösung ist notwendig, um die verschiedenen Halogenverbindungen des Propylenglykol-Mono- und Diäthyläthers zu entfernen, da beim Alkalischmachen der Lösung die Möglichkeit zur Anlagerung der Halogenverbindungen an das Pyridin gegeben ist.

[3]) Decker und Kaufmann, aaO.

[4]) v. Pechmann und Baltzer, Ber. **24**, 3147 (1891).

Gemisch nach eingetretener Verflüssigung stehen gelassen. Hierbei verwandelt sich die untere ölige Schicht schon nach kurzer Zeit in eine farblose, kristallinische Masse, in der die Kristalle des Zinntetrachloridätherates deutlich erkennbar sind. Nach dreitägigem Stehen wird das Reaktionsgemisch mit 700 ccm gesättigter Seignettesalzlösung und 400 ccm 2 n Kalilauge zerlegt. Die Aufarbeitung erfolgt in der bereits beschriebenen Weise. Erhalten werden 20,9 g eines Gemisches von γ-Chlorpropylenglykol-Mono- und Diäthyläther vom Kp. 17,5/79,5°.

0,39275 g Subst.: 43,3 ccm Methan bei 16°/749 mm.

$C_5H_{11}O_2Cl$ (138,55) Ber.: OH 12,3
Gef.: OH 7,75

Daraus berechnet sich ein Gehalt des Gemisches von 37% Diäther und 63% Monoäther.

Aethylalkohol ist **nicht** nachweisbar.

Ein ähnlich ausgeführter Versuch, bei dem das Epichlorhydrin in der Siedehitze in die Zinntetrachloridaufschlämmung eingetropft und das Reaktionsgemisch anschließend eine Stunde lang zum Sieden erhitzt wird, ergibt 21,5 g Mono- und Diäthergemisch von Kp. 17/80—82° und einem Gehalt von 23% Diäther und 77 % Monoäther.

0,2963 g Subst.: 40,3 ccm Methan bei 12°/751 mm.

$C_5H_{11}O_2Cl$ Ber.:OH 12,3 Gef.: OH 9,55.

Eine Prüfung auf **Aethylalkohol** verlief **negativ.**

Um sicher zu sein, daß nach dem Stehenlassen des Reaktionsgemisches **kein** Aethylalkohol nachzuweisen ist, und das tertiäre Oxoniumsalz vollkommen mit der Zeit zerfällt, wird der gleiche Versuch wie oben, nur unter Verwendung von 195 g Zinntetrachlorid ($^3/_4$ Mol.), 69,3 g Epichlorhydrin ($^3/_4$ Mol.) und 600 ccm Aether, ausgeführt.

Das Reaktionsgemisch bleibt 40 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Danach wird durch allmähliches Eintragen in 200 ccm kräftig gerührtes Wasser zersetzt, in das gleichzeitig eine gesättigte Lösung von Seignettesalz und 168 g Kalilauge (3 Mol.) eingetropft wird. Die 700 ccm betragende wässrige Schicht wird vom Aether abgetrennt, sechsmal ausgeäthert, die vereinigten ätherischen Lösungen über Pottasche getrocknet und der Aether unter Verwendung einer 90 cm langen, mit Raschigringen gefüllten Kolonne abdestilliert. Es läßt sich **keine Spur von Aethylalkohol** nachweisen.

Von der wässrigen Schicht werden 250 ccm abdestilliert, die nochmals mit Hilfe einer Widmerspirale fraktioniert werden. Auch hier läßt sich kein Aethylalkohol nachweisen.

Aufarbeitung des Gemisches unter Trennung der Reaktionsprodukte.

Für diesen Versuch, der, wie oben angeführt, angesetzt wird, werden 26,1 g Zinntetrachlorid ($^1/_{10}$ Mol.) 9,25 g Epichlorhydrin ($^1/_{10}$ Mol.) und 60 g Aether angewendet. Vier Stunden nach Vereinigung der Komponenten werden die ausgeschiedenen Kristalle durch Absaugen unter Feuchtigkeitsabschluß von der ätherischen Lösung getrennt und gründlich mit Aether nachgewaschen. Die zurückbleibenden festen Bestandteile wiegen nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator 25,3 g. Sie werden mit Wasser zerlegt und die wässrige Aufschlämmung vorsichtig destilliert. Es werden 6,1 ccm Aether, entsprechend 12,1 g Zinntetrachloridätherat, erhalten. Danach wird solange destilliert, bis im Destillat auf Pottaschezusatz keine Oelabscheidung mehr auftritt. Das Uebergegangene wird mit Pottasche gesättigt und das sich abscheidende Oel nach Aufnehmen mit wenig Aether und Trocknen über Kaliumcarbonat destilliert. Dabei werden erhalten: 1,27 g Monoäther vom Kp. 18 79—83°.

0,2439 g Subst.: 45,5 ccm Methan bei 22°/752 mm.
$C_5H_{11}O_2Cl$ Ber.: OH 12,3 Gef.: OH 12,6.

Auffällig ist, daß hier ein zu hoher Hydroxylwert gefunden wird. Es liegt, wie diese Bestimmung und die später zu beschreibenden Versuche zeigen, ein Gemisch von γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther und α-α'-Dichlorhydrin vor. ($C_3H_6O\ Cl_2$ (128,96) Ber.: OH 13,2 %). Jedenfalls ist in dem festen Rückstand aus dem Reaktionsgemisch sicher kein Diäther enthalten.

Die nach dem Absaugen vom festen Rückstand erhaltene ätherische Lösung, aus der sich beim Stehen noch 1,7 g Zinntetrachloridätherat abscheiden, wird nach dessen Entfernung bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und der Aether durch zweistündiges Erhitzen im Vacuum auf 35° möglichst weitgehend entfernt. Erhalten werden 15,05 g eines dunkelgefärbten, zähen Oeles, von dem eine Bestimmung des hydrolysierbaren Chlors und des Zinns ausgeführt wird.

0,562 g bzw. 0,562 g Subst.: 32,78 bzw. 32,82 ccm n/10 Silbernitrat.
0,562 g bzw. 0,562 g Subst.: 0,1773 g bzw. 0,1771 g Zinndioxyd.

Das Oel enthält danach 20,68 bzw. 20,70 % hydrolysierbares Chlor und 24,85 bzw. 24,82 % Zinn. Entsprechend einem Atomverhältnis: Sn : Cl = 1 : 3,91. Der Gehalt des Oeles an Zinntetrachlorid errechnet sich zu 7,57 g oder 54 %, was 29 % der angewandten Menge entspricht, auf Zinntetrachlorid umgerechnet 11,87 g. Das Oel wird mit Wasserdampf solange destilliert, bis das Destillat auf Pottaschezusatz keine öligen Tropfen

mehr abscheidet. Das Uebergegangene wird hierauf unter Kühlung mit Pottasche gesättigt, die ölige Schicht abgetrennt, die wässrige Schicht mit wenig Aether ausgeschüttelt, und die vereinigten Lösungen schließlich über Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Erhalten werden 2,45 g eines Mono- und Diäthergemisches, vom $Kp._{13}$ 60,5—69,5°.

0,2523 g Subst.: 23,0 ccm Methan bei 25°/751 mm.

$C_5H_{11}O_2Cl$ Ber.: OH 12,3 Gef.: OH 6,05.

Der gefundene Wert entspricht einem Gehalt von 51 % Diäther.

Isolierung des Chloräthyls.

Aus 195 g Zinntetrachlorid ($^3/_4$ Mol.), 69,3 g Epichlorhydrin ($^3/_4$ Mol.) und 600 ccm Aether wird das Reaktionsgemisch in einer gut verschließbaren Flasche bereitet und dann unter sicherem Abschluß mehrere Wochen an einem kühlen, dunklen Ort aufbewahrt. Danach wird die Flasche mit einer langen Kolonne versehen und 50 ccm einer zwischen 20° und 32° übergehenden Flüssigkeit abdestilliert, die bei nochmaliger vorsichtiger Destillation 10 ccm eines von 13° bis 18° übergehenden Destillates liefern. Um den Aether vom Chloräthyl restlos zu trennen, wird die Flüssigkeit unter guter Kühlung langsam in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und das Chloräthyl vom Rückstand abdestilliert.

Es gehen 7 ccm = 6,5 g einer wasserklaren, leicht beweglichen und mit grüner Flamme verbrennenden Flüssigkeit über: Chloräthyl. Die Ausbeute beträgt 20 % der theoretisch möglichen Menge.

Durch besondere Versuche wird in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von P. Pfeiffer und O. Halperin[5]) und Zonew[6]) festgestellt, daß weder das Zinntetrachloridätherat noch das Addukt von Zinntetrachlorid und γ-Chlorpropylenglykoldiäthyläther beim Erhitzen für sich oder in ätherischer Lösung Chloräthyl abspalten, sofern Wasserbadtemperatur nicht überschritten wird.

Zersetzung des Reaktionsgemisches mit gasförmigem Ammoniak.

Von dem in üblicher Weise unter Verwendung von 65,1 g Zinntetrachlorid ($^1/_4$ Mol.), 148 g Aether und 23,1 g Epichlorhydrin ($^1/_4$ Mol.) hergestellten Reaktionsgemisch wird nach

[5]) Z. f. anorg. Chem. **87**, 343.
[6]) C. **1923**, I, 1497.

mehrstündigem Stehen die ätherische Schicht abgesaugt und der kristallinische Teil durch mehrfaches Aufkochen mit Aether und Absaugen von den ätherlöslichen Bestandteilen befreit. Die farblose Kristallmasse wird nun in Aether möglichst fein verteilt; unter Nachfüllen des verdunstenden Aethers wird zehn Stunden lang trockenes Ammoniak-Gas eingeleitet. Der nach dem Absaugen erhaltene Kristallbrei (70 g) wird mit Natronlauge zerlegt, mit Wasserdampf destilliert und die übergehenden basischen Bestandteile in konzentrierter Salzsäure aufgefangen. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung werden 34 g eines Salzes erhalten, das mit einem Alkohol-Aethergemisch (5 : 1) extrahiert wird. Nach wiederholtem Extrahieren werden 3 g eines Salzes erhalten, das sich als fast reines Ammonchlorid erweist. **Aethylamin** läßt sich **nicht** nachweisen.

Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Pyridin.

Aus 65,1 g Zinntetrachlorid ($^1/_4$ Mol.), 148 g Aether und 23,1 g Epichlorhydrin ($^1/_4$ Mol.) wird das Reaktionsgemisch in einer gut verschließbaren Flasche bereitet. Nach zehnwöchigem Aufbewahren unter gutem Verschluß wird ein Gemisch von 40 g Pyridin und 40 g Aether unter kräftigem Umschütteln hinzugefügt. Der erhaltene Niederschlag wird abgesogen, zweimal mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Erhalten werden 126 g. Das Salzgemisch wird mit 15%iger Salzsäure in der Siedehitze ausgezogen und die salzsaure Lösung weitgehend im Vacuum eingedampft[7]). Es hinterbleibt nur eine geringe Kristallmenge, die bei der Einwirkung alkalischer Ferricyankaliumlösung kein N-Aethyl-α-Pyridon sondern nur etwas Pyridin ergibt.

Isolierung der Trichlorzinnverbindung des α,α'-Dichlorhydrins.

Der Reaktionsansatz wird mit je $^1/_{10}$ Mol. der Komponenten in 60 g Aether in der üblichen Weise ausgeführt. Nach mehrstündigem Stehenlassen (3—6 Stunden) wird der entstandene Kristallbrei unter sorgfältigem Feuchtigkeitsabschluß auf einem Glassintertiegel abfiltriert und dreimal gut mit Aether gewaschen. Hierauf wird die Substanz auf dem Tiegel eine Stunde lang in einem Extraktionsapparat mit Tetrachlorkohlenstoff heiß extrahiert. Hierbei geht, wie ich mich überzeugte, das Zinntetrachloridätherat in Lösung, während die Trichlorzinnverbindung des Dichlorhydrins und evtl. auch die des Mo-

[7]) Vgl. dazu: Cohn und Friedländer; Eukagawa aa0.

noäthers größtenteils ungelöst bleibt, falls die Extraktion nicht zu lebhaft und zu lange durchgeführt wird. Der Extraktionsrückstand, der 8,6 bis 9,6 g beträgt, ist bei weitem nicht so feuchtigkeitsempfindlich wie das Zinntetrachloridätherat und die Zinntetrachloridverbindungen des γ-Chlorpropylenglykol-Mono- und Diäthyläthers. Die Verbindung ist gut löslich in Anisol, unlöslich in heißem Tetrachlorkohlenstoff, Aether und Petroläther. Aus Aethylenchlorid läßt sie sich unter Verlusten umkristallisieren. Es tritt hierbei offenbar eine nicht näher untersuchte Veränderung ein.

In der Substanz wird das Zinn durch Abrauchen mit Salpetersäure als Zinndioxyd und das hydrolysierbare Chlor durch Behandeln mit 2 n Salpetersäure und Silbernitrat bestimmt. 0,2512 g bzw. 0,3942 g Subst.: 17,00 ccm bzw. 26,65 ccm n/10 Silbernitrat — — 0,3658 g bzw. 0,6555 g Subst.: 0,1235 g bzw. 0,2196 g Zinndioxyd.

Für die Trichlorzinnverbindung des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers mit einem Molekül Kristall-Aether (I) und die Trichlorzinnverbindung des α,α'Dichlorhydrins mit einem Molekül Kristalläther (II) wird berechnet:

I	$C_9H_{20}O_3Cl_4Sn$ (436,39)	Ber.:	Cl (hydrolysierbares)	24,39
			Sn	27,18
II	$C_7H_{15}O_2Cl_5Sn$ (427,10)	Ber.:	Cl (hydrolysierbares)	24,90
			Sn	27,97
Gef.:		Cl (hydrolysierbares)	24,00; 24,14	
		Sn	26,59; 26,39	

Das gefundene Atomverhältnis von Zinn und Chlor beträgt 1 : 3,04. Die Trichlorzinnverbindung des α,α'-Dichlorhydrins enthält offenbar ein Molekül Kristalläther.

Zur Isolierung des α,α'-Dichlorhydrins wird der gleiche Versuch unter Verwendung von 130 g Zinntetrachlorid ($^1/_2$ Mol.), 400 ccm Aether und 46,2 g Epichlorhydrin ($^1/_2$ Mol.) angesetzt. Das erhaltene feste Reaktionsprodukt wird in sechs Anteilen von je 30 g eine Stunde lang mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, dann einmal mit Tetrachlorkohlenstoff, zweimal mit niedrigsiedendem Benzin gewaschen und hierauf in der Vacuumtrockenpistole zweieinhalb Stunden unter Verwendung von Chloroform als Heizflüssigkeit getrocknet. Die Ausbeute beträgt 61 g.

Die Zerlegung der Verbindung erfolgt durch Eintragen unter kräftigem Umschütteln in eine gesättigte, mit überschüssigem Natriumbicarbonat versetzte Seignettesalzlösung. Danach bleibt das Reaktionsgemisch mehrere Stunden in einer gut ver-

schlossenen Flasche stehen. Das sich abscheidende Oel wird abgetrennt, die wässrige Schicht unter guter Kühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt und mehrmals mit Aether extrahiert. Die vereinigten öligen Schichten und der Aetherextrakt liefern nach dem Trocknen über Natriumsulfat, Abdestillieren des Aethers und Fraktionieren 14,4 g vom Kp. 168—185°. Bei nochmaliger Destillation geht fast alles bei 69—71° unter 13 mm Druck über.

0,2551 g bzw. 0,1879 g Subst.: 0,5061 g bzw. 0,3749 g Chlorsilber (nach Carius).

$C_3H_6OCl_2$ (128,96) Ber.: Cl 54,99 Gef.: Cl 49,28; 49,36.

Wie die Analyse zeigt, besteht der allergrößte Teil des Oeles aus Dichlorhydrin, dem aber noch etwas γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther beigemengt ist. Dafür sprechen auch die etwas schwankenden Analysenwerte für Zinn und hydrolysierbares Chlor, die bei der Trichlorzinnverbindung gefunden werden.

Zur Identifizierung des Dichlorhydrins wird das Phenylurethan hergestellt [8]).

2,65 g Subst. werden unter Feuchtigkeitsabschluß mit Phenylisocyanat versetzt und eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das entstandene zähe Oel wird beim Verreiben mit Petroläther und Abdekantieren kristallinisch und kann aus Cyclohexan umkristallisiert werden, wobei das Phenylurethan in schönen Rosetten erhalten wird. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Schmp. 73—74°, Mischschmp. mit einem aus α,α'-Dichlorhydrin hergestellten Vergleichspräparat: 72°.

Untersuchungen über die Abnahme an hydrolysierbarem Chlor bei der Einwirkung von Epichlorhydrin auf Zinntetrachloridätherat.

Die Untersuchung der bei der Zersetzung der verschiedenen Reaktionsgemische mit alkalischer Seignettesalzlösung erhaltenen wässrigen Lösungen ergibt, daß der Chlorgehalt derselben stets geringer ist, als der angewandten Menge Zinntetrachlorid entspricht. Der Verlust an hydrolysierbarem Chlor wird umso größer, je mehr Epichlorhydrin im Verhältnis zum Zinntetrachlorid angewendet wird und strebt einem Endwert zu. Diese Verhältnisse sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

[8]) Johnson und Langley, Am. Chem. Journ. **44**, 357.

Angew. Mol $SnCl_4$	Verhältnis $SnCl_4$: Epichlorhydrin	Chlor in g Gef.	Chlor in g Ber.	Verlust an hydrolysierbarem Cl in %
3/4	1 : 1	93,2	106,5	12
1/4	1 : 4	26,8	35,5	24,5
1/10	1 : 8	7,85	14,2	44,6
1/10	1 : 8	8,30	14,2	41,5
1/25	1 : 25	3,2	5,68	43,05

Bei diesen sehr konzentrierten, stark tartrathaltigen Lösungen zeigt sich wie schon gelegentlich bei früheren Chlorbestimmungen nach Volhard im gleichen Medium, daß ein scharfer Endpunkt ohne Einhaltung bestimmter Bedingungen nicht zu erreichen ist.

Es wird daher eine passend bemessene Menge der zu untersuchenden tartrathaltigen Lösung mit soviel konzentrierter Salpetersäure angesäuert, daß die Säurekonzentration **mindestens 2 n** ist, darauf wird in der üblichen Weise mit $^1/_{10}$ n Silbernitratlösung in geringem Ueberschuß versetzt (es empfiehlt sich ein gleichzeitiger Zusatz von reinem Aether unter kräftigem Umschütteln zur leichteren Zusammenballung des ausgeschiedenen Chlorsilbers) und nach reichlicher Zugabe einer 10%ig salpetersauren, kalt gesättigten Ferriammonsulfatlösung mit $^1/_{10}$ n Rhodanidlösung zurücktitriert.

Untersuchung der Eigenschaften und Zusammensetzung der erhaltenen Präparate von γ-Chlorpropylenglykol-Mono- und Diäthyläther.

Der vorstehend beschriebene Verlust an hydrolysierbarem Chlor bei der Einwirkung von Epichlorhydrin auf Zinntetrachloridätherat läßt die naheliegende Vermutung aufkommen, daß die bei dieser Reaktion erhaltenen Präparate von γ-Chlorpropylenglykol-Mono- und Diäthyläther einen mehr oder weniger großen Gehalt an Dichlorhydrin und dessen Aethyläther aufzuweisen haben. Die gesamten, bei den verschiedensten Versuchen erhaltenen Mono- und Diäther-Fraktionen werden deshalb vereinigt und das erhaltene 84,7 g wiegende Gemisch näher untersucht.

Zur Trennung der hydroxylhaltigen Anteile von den hydroxylfreien Bestandteilen wird die angegebene Menge mit 100 g

Bortrioxyd mehrere Stunden auf 70° unter 100 mm Druck erhitzt[9]). Nachdem keine Wasserabscheidung mehr zu beobachten ist, wird der nicht gebundene Anteil abdestilliert. Erhalten werden 68,2 g vom $Kp._{15}$ 70°. Dieses Verfahren wird wiederholt und hierbei 41 g einer bei 175—177° überdestillierenden farblosen Flüssigkeit erhalten, die folgende analytische Zusammensetzung zeigt:

0,6214 g Subst.: 0,4 ccm Methan bei 15°/742 mm
($C_5H_{11}O_2Cl$ Ber.: OH 12,3 Gef.: OH 0,44) — — 0,2315 g bzw. 0,2328 g Subst.: 0,2108 g bzw. 0,2134 Chlorsilber (Carius).
$C_7H_{15}O_2Cl$ (166,57) Ber.: Cl 21,29 Gef.: Cl 22,52 bzw. Cl 22,67.

Die Verbindung ist also nahezu frei von hydroxylhaltigen Bestandteilen; ihr Chlorgehalt liegt wesentlich höher als der für reinen γ-Chlorpropylenglykoldiäthyläther berechnete Wert, ein Zeichen dafür, daß das Präparat eine geringe Menge (5%) Dichlorhydrinäthyläther enthält.

Die an das Bortrioxyd gebundenen Anteile werden durch Zersetzung mit Natriumcarbonatlösung und Aufnehmen mit Aether isoliert und liefern 18,6 g eines farblosen Oeles vom $Kp._{14}$ 72,5—75°.

0,2948 g Subst.: 53,0 ccm bei 19°/749 mm — — 0,2336 g Subst: 0,5404 g Chlorsilber.

$C_5H_{11}O_2Cl$ (138,55) Ber.: OH 12,3 Cl 25,65
$C_3H_6OCl_2$ (128,96) Ber.: OH 13,2 Cl 54,99
Gef.: OH 12,3 Cl 44,30

Das Präparat enthält auf Grund der Chlorbestimmung neben dem γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther etwa 66 % α,α'-Dichlorhydrin.

Einwirkung von überschüssigem Epichlorhydrin auf Zinntetrachloridätherat.

Zu dem aus 26,1 g Zinntetrachlorid (1 Molekül) und 9,25 g Epichlorhydrin (1 Molekül) in 60 g Aether erhaltenen Reaktionsgemisch wird 6 Stunden nach beendeter Reaktion ein weiteres Molekül Epichlorhydrin (9,25 g) zugegeben, das unter Wärmeentwicklung den ausgefallenen Kristallbrei teilweise löst. Nach 20 Stunden wird ein drittes, nach 44 Stunden ein viertes, nach 50 Stunden ein fünftes, nach 54 Stunden ein sechstes, nach 58 Stunden ein siebentes und nach 69 Stunden ein achtes Molekül Epichlorhydrin zugetropft. Jedesmal erfolgt Auflösung des Niederschlages unter Bildung von zwei flüssi-

[9]) Vgl.: E. Kroning, Diss. Marburg 1936.

gen Schichten, die nach einiger Zeit unter Bildung eines Kristallniederschlages verschwinden. Der Niederschlag wird dabei von Mal zu Mal geringer, ebenso wie die Wärmetönung beim Zutropfen des Epichlorhydrins, während die ätherische Lösung eine immer tiefere Bordeauxfarbe annimmt. Nach einwöchigem Stehen wird die nunmehr völlig homogene, ziemlich viscose, tief dunkelrot gefärbte Lösung mit wässriger Natronlauge, danach mit gesättigter Seignettesalzlösung unter lebhaftem Turbinieren zerlegt, die ätherische Schicht vom wässrigen Teil getrennt, der wiederholt ausgeäthert wird, und die vereinigten ätherischen Lösungen nach dem Trocknen über Pottasche destilliert. Erhalten werden:

Fraktion I: $Kp._{13}$ 72—75° 39,26 g
Fraktion II: $Kp._{12,5}$ 148—158° 17,71 g
Höher siedende Anteile 31,55 g.

In Fraktion I wird der Gehalt an aktivem Wasserstoff bestimmt:
0,3143 g Subst.: 19,8 ccm Methan bei 22°/744 mm
Gef. OH 4,20 %.

Der von Fraktion I gefundene Hydroxylwert entspricht einem Gehalt von 34,1 % Monoäther und 65,9 % Diäther, wobei das Vorliegen chlorreicherer Verbindungen nicht berücksichtigt ist[10]). Bei einem in ähnlicher Weise unter Verwendung von 65 g Zinntetrachlorid ($^1/_4$ Mol.) und 92,1 Epichlorhydrin (1 Mol.) in 148 g Aether durchgeführten Versuch werden erhalten:
Fraktion I: $Kp._{14}$ 72—80° 57,92 g
Fraktion II: $Kp._{14}$ 151—158° 26,1 g
Hochsiedende Anteile 17,6 g.

Die aus den verschiedenen Versuchen stammenden, vereinigten höher-siedenden Anteile (71,5 g) werden nochmals im Vacuum fraktioniert und liefern 53,52 g eines farb- und geruchlosen Oeles von scharfem Geschmack, $Kp._{12}$ 148—155°.

0,2679 g bzw. 0,3254 g Subst.: 14,2 ccm Methan bei 20°/747 mm bzw. 15,8 ccm Methan bei 17°/747 mm. — — 0,1287 g Subst.: 0,1611 g Chlorsilber (Carius).
Gef.: OH 3,52 bzw. 3,24; Chlor 30,97.

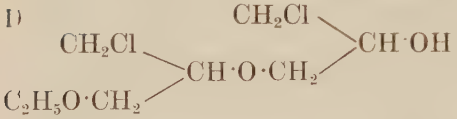
Zur Zerlegung in hydroxylhaltige und hydroxylfreie Bestandteile wird das Oel nun zehn Stunden mit Bortrioxyd erhitzt und das entstehende Wasser abdestilliert. Die nicht veresterten Anteile werden abdestilliert und der Rückstand mit Sodalösung zerlegt. Der nicht veresterte Anteil beträgt 23 g vom $Kp._{18}$ 152°.

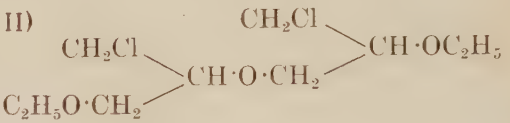
[10]) Anmerkung: Ein ganz analog angesetzter Versuch, der jedoch in zwei Stunden durchgeführt wird, ergibt im Wesentlichen die gleichen Werte.

0,5023 g Subst.: 0,2 ccm Methan bei 15°/742 mm — — 0,2228 g Subst.: 0,2572 g Chlorsilber (Carius). Gef. OH 0,27; Cl 28,56.

Der veresterte und nach Zerlegung mit Natriumcarbonatlösung erhaltene Anteil beträgt 14,8 g vom $Kp._{13}$ 157—158°. 0,3763 g Subst.: 23,8 ccm Methan bei 19°/749 mm — — 0,2352 g Subst.: 0,3129 g Chlorsilber (Carius) Gef.: OH 4,0; Cl 32,91.

Die für die folgenden beiden Verbindungen

I) 

II) 

berechneten Werte betragen:

I) $C_8H_{16}O_3Cl_2$ (231,04) Ber.: OH 7,4 Cl 30,69

II) $C_{10}H_{20}O_3Cl_2$ (259,07) Ber.: OH — Cl 27,37

Die erhaltenen Chlorwerte zeigen, daß auch in diesen Präparaten höher chlorierte Verbindungen in geringem Umfange enthalten sind.

Einwirkung von Aethylenoxyd auf Zinntetrachloridätherat.

Unter Eiskühlung und gutem Rühren werden 195 g Zinntetrachlorid ($^3/_4$ Mol.) in 600 ccm Aether eingetropft und danach innerhalb zehn Minuten, wobei die Temperatur auf 15° ansteigt, 33 g Aethylenoxyd ($^3/_4$ Mol.) das mit der gleichen Menge Aether verdünnt ist, aus einem eisgekühlten Tropftrichter zugesetzt. Die ausfallende Kristallmasse ist pulverig und rein weiß, während die überstehende Lösung gelblich verfärbt ist. Das Reaktionsgemisch bleibt über Nacht stehen. Dann wird der grau verfärbte, feste Bodenkörper mit einem abgeplatteten Glasstab zerstoßen und unter lebhaftem Rühren und guter Kühlung eine mit etwa 150 ccm 50%iger Kalilauge versetzte gesättigte Lösung von 400 g Seignettesalz zugetropft. Die Aetherschicht wird abgetrennt, die mit Kristallen durchsetzte wässrige Schicht mit 50 ccm Aether nachgewaschen, die vereinigten ätherischen Lösungen über Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Erhalten werden vier Fraktionen:

Fraktion I: Kp. bis 85° 5,0 g
Fraktion II: Kp. 108 bis 124° 4,2 g
Fraktion III: Kp. 124 bis 130° 14,0 g
Fraktion IV: Kp. 130 bis 134° 16,9 g

Fraktion II zeigt deutliche Haltepunkte bei 108° und 124°, Fraktion IV geht nach anfänglichem Verweilen bei 130—132° nahezu konstant bei 134° über. Die in Frage kommenden Verbindungen zeigen folgende Siedepunkte:

Aethylenglykolmonoäthyläther $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$
Kp. 134,4—134,6°
Aethylenglykoldiäthyläther $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$ Kp. 123,5°
Aethylenchlorhydrin $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ Kp. 132°
β-Chlordiäthyläther $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$ Kp. 107—108°

Sämtliche Fraktionen erweisen sich als chlorhaltig, ein Beweis dafür, daß neben dem Glykol-Mono- und Diäthyläther auch Aethylenchlorhydrin und dessen Aethyläther entstanden ist.

Zur Chlorbestimmung werden die einzelnen Fraktionen mit butylalkoholischer Kalilauge behandelt.

Fraktion II ergibt:
0,1621 g bzw. 0,2231 g Subst.: 3,00 ccm bzw. 4,20 ccm n/10 Silbernitrat.
Gef.: Cl 6,56 bzw. 6,67.

Fraktion III ergibt:
0,1638 g bzw. 0,2811 g Subst.: 4,00 ccm bzw. 6,90 ccm n/10 Silbernitrat.
Gef.: Cl 8,66 bzw. 8,70.

Fraktion IV ergibt:
0,1846 g Subst.: 7,40 ccm n/10 Silbernitrat.
Gef.: Cl 14,22.

Darstellung von Zinntetrachlorid-γ-Chlorpropylenglykolmonoäthylätherat.

$$C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH_2Cl, SnCl_4$$

13,6 g Zinntetrachlorid ($^1/_{20}$ Mol.) werden unter Kühlung in eine Mischung von 6,9 g γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther ($^1/_{20}$ Mol.), der nach der Vorschrift von Fourneau und Ribas[11]) hergestellt wird, und 92 g Toluol (1 Mol.) eingetropft. Die Vereinigung erfolgt glatt und ohne merkliche Wärmeentwicklung. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch eine halbe Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der entstande-

[11]) Bull. Soc. Chim. de France (4) **39**, 1584 (1926).

ne feine Kristallbrei löst sich auf. Nach dem Erkalten scheiden sich gut ausgebildete Kristalle ab, die mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesaugt, zweimal mit Toluol gewaschen und schließlich daraus umkristallisiert werden. Die verfärbten, prismatischen Kristalle werden auf ausgeglühten Tonscherben im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und A-Kohle getrocknet und danach bei 130° unter 12 mm Druck sublimiert. Erhalten werden schöne farblose Nadeln, die sich leicht in Anisol, etwas weniger leicht in Nitrobenzol und Isoamyläther lösen. Schwer löslich ist die Verbindung in Benzol und Toluol, aus denen sie umkristallisiert werden kann. Da die Substanz sehr hygroskopisch ist, ist es trotz ihrer Beständigkeit im gut verschlossenen Gefäß schwer, gute Analysenwerte zu erhalten.
0,1923 g bzw. 0,2483 g Subst.: 17,6 bzw. 22,9 ccm n/10 Silbernitrat
0,2813 g bzw. 0,4242 g Subst.: 0,1053 bzw. 0,1588 g Zinndioxyd.
$C_5H_{11}O_2Cl_5Sn$ (399,08) Ber.: Cl 35,55 Sn 29,70 — Gef.: Cl 32,55 Sn 29,48 — Cl 32,65 Sn 29,49
Atomverhältnis: Sn: Cl = 1 : 3,7

Darstellung von Zinntetrachlorid-γ-Chlorpropylenglykoldiäthylätherat.

$C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (OC_2H_5) \cdot CH_2Cl, Sn\ Cl_4$

5,5 g γ-Chlorpropylenglykoldiäthyläther ($^1/_{30}$ Mol.) werden unter Kühlung in eine Lösung von 8,66 g Zinntetrachlorid ($^1/_{30}$ Mol.) in 56 g Tetrachlorkohlenstoff eingetropft. Der mit Petroläther gefällte Kristallbrei wird unter Feuchtigkeitsabschluß abgesaugt, kurz mit Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther gewaschen und im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und A-Kohle getrocknet. Zur Prüfung der Frage, ob die Verbindung beim Erwärmen Chloräthyl abspaltet, werden 6,6 g in einem Kölbchen erhitzt, dessen Ansatzrohr in eine mit Aether-Kohlensäure gekühlte kleine Tiefkühlvorlage führt. Nach längerem Erwärmen auf 40° und 50 Minuten dauerndem Erhitzen bis zum Schmelzpunkt bei 110° werden nur 0,4 g Tetrachlorkohlenstoff und **keine Spur Chloräthyl** in der Vorlage gefunden.

Es wird mit geringem Erfolg versucht, die äußerst feuchtigkeitsempfindliche Substanz durch Sublimation bei 100° im Vacuum zu reinigen. Sie scheint dabei Zinntetrachlorid zu verlieren.

0,4996 g bzw. 0,2307 g Subst.: 40,71 ccm bzw. 18,8 ccm n/10 Silbernitrat — —0,2141 g bzw. 0,1934 g Subst.: 0,0693 g bzw. 0,0634 g Zinndioxyd.

$C_7H_{15}O_2Cl_5Sn$ (427,10) Ber.: Cl 33,2 Sn 27,6
Gef.: Cl 29,0 Sn 25,6
Cl 28,9 Sn 25,8

Atomverhältnis: Sn: Cl =1 : 3,8.

Einwirkung von Antimontrichloridätherat auf Epichlorhydrin.

57 g reines Antimontrichlorid ($^1/_4$ Mol.) werden in 200 ccm absolutem Aether gelöst. Auf Zusatz von 23,1 g Epichlorhydrin ($^1/_4$ Mol.) zu der klaren, vollkommen farblosen Lösung ist keine Veränderung wahrzunehmen. Nach fünf Minuten erfolgt eine schwache Trübung, die sich mit der Zeit etwas verstärkt und bei längerem Stehen zu Boden setzt. Die Menge des Niederschlages ist jedoch sehr gering und dürfte auf Spuren von Feuchtigkeit zurückzuführen sein. Nach 20tägigem Stehen wird der immer noch unverändert erscheinende Kolbeninhalt mit einer Lösung von 60 g Seignettesalz ($^1/_4$ Mol.) und 42 g Kalilauge ($^3/_4$ Mol.) in möglichst wenig Wasser zerlegt. Die etwa 400 ccm betragende wässrige Schicht wird nach Abtrennung der ätherischen Schicht sechsmal mit wenig Aether ausgeschüttelt, die vereinigten Aetherlösungen über Kaliumcarbonat getrocknet, der Aether abdestilliert und der 38,3 g betragende Rückstand destilliert. Hierbei werden 30,8 g eines farblosen Oeles vom Kp. 176—177° erhalten.

0,4565 g bzw. 0,3066 g Subst.: 59,5 ccm bzw. 40,0 ccm n/10 Silbernitrat.

$C_3H_6OCl_2$ (128,96) Ber.: Cl 54,99; Gef.: Cl 46,2; 46,3.

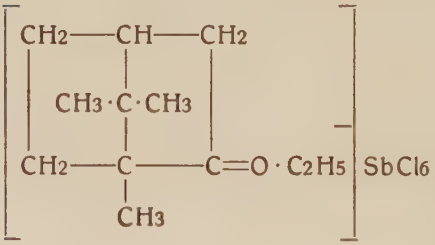
Das Oel besteht seinem Chlorgehalt nach zur Hauptsache aus Dichlorhydrin. Aethylalkohol ist nicht nachweisbar.

Berichtigung.

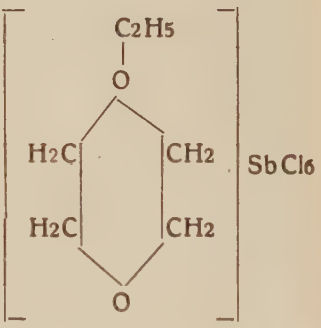
Seite 3 unten (Formelbild): statt $0,BF_3$ $O \cdot BF_3$
Seite 4 Zeile 14 von oben: **Antimonpentachlorid-**
Seite 4 Zeile 4 von unten: **Triäthyloxoniumsalz**
Seite 7 oben (Formelbild): statt $+ C_2H_4Cl$ C_2H_5Cl

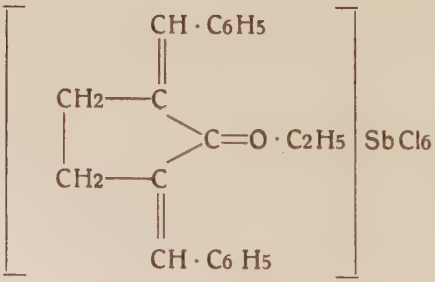
Seite 8 Formelbilder (berichtigt)

III.)



IV.)





Seite 11 Formel 2.): statt $+ 2\,(C_2H_5)_2O$ $+ 4\,(C_2H_5)_2O$
Seite 12 Formel 2.): statt $+ 2\,(C_2H_5)_2O$ $+ 4\,(C_2H_5)_2O$
Seite 27 Zeile 5 von oben: iodometrisch
Seite 39 Zeile 13 von unten: Geschmack.

Lebenslauf.

Am 17. Oktober 1909 wurde ich, Georg Willfang, als Sohn des Kulturingenieurs Fritz Willfang in Königsberg Pr. geboren. Ich bin arischer Abstammung, evangelisch und besitze die deutsche Staatsangehörigkeit.

Ich besuchte in Königsberg eine Vorschule und die realgymnasiale Abteilung des Hufengymnasiums, das ich im Frühjahr 1928 mit dem Reifezeugnis verließ. Vom Sommersemester 1928 bis zum Sommersemester 1932 war ich an der Albertus-Universität, Königsberg, immatrikuliert und widmete mich dem Studium der Chemie.

Vom Sommersemester 1934 war ich an der Philipps-Universität, Marburg/L., immatrikuliert und setzte mein Studium fort. Im Dezember 1934 bestand ich das Chemische Verbandsexamen und war von da ab bis zum Februar 1937 mit den vorliegenden Untersuchungen beschäftigt. Am 7. Juli 1937 legte ich in Marburg das Rigorosum ab.

Während der Monate April 1937 bis Juli 1937 einschließlich arbeitete ich als Forschungsstipendiat in der chemischen Abteilung des Physiologischen Instituts, Marburg, seit November 1937 bin ich als Chemiker und Laboratoriumsleiter in der Medizinischen Universitätsklinik Leipzig, Direktor Prof. Dr. M. Bürger, tätig. Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Baars, R. Berg, Bersin, Eisenlohr, Gans, Kaufmann, Meerwein, Paneth, Schloßmacher, Sonn, Strecker, Stuart, Thiel und Weigel.

Herrn Professor Meerwein, auf dessen Veranlassung die vorliegenden Untersuchungen vorgenommen wurden, bin ich für das gezeigte Interesse und wertvolle Anregungen zu Dank verpflichtet.